N° 5

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROBERT GACHARD

Ingénieur-Chimiste E.C.B.

CONTRIBUTION à l'ETUDE des MENTHÈNES

ET

MENTHADIÈNES

Soutenue en Octobre 1933 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. RICHARD, professeur.

Examinateurs. { DUPONT, professeur.
KIRMANN, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE

6, Rue Sainte-Eugénie, 6

1933

N° 5

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROBERT GACHARD

Ingénieur-Chimiste E.C.B.

CONTRIBUTION à l'ETUDE des MENTHÈNES

ET

MENTHADIÈNES

Soutenue en Octobre 1933 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. RICHARD, professeur.

Examinateurs. { DUPONT, professeur.
KIRMANN, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE

6, Rue Sainte-Eugénie, 6

—

1933

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen	DUPONT	Chimie industrielle.
Doyens honoraires	PADÉ	Recteur de l'Académie de Dijon.
	PICART	Astronomie.
Professeurs honoraires	BÉNARD.	
	VÈZES.	
	VIGOUROUX.	
	SAUVAGEAU.	
	BOUNHIOL.	
	DEVAUX.	
Professeurs.	N.	Calcul infinitésimal et analyse supérieure.
	PICART	Astronomie.
	GUINCHANT	Physique générale.
	RICHARD	Chimie organique.
	DUPONT	Chimie industrielle.
	CHAINE	Anatomie comparée et Embryogénie.
	TROUSSET	Mécanique rationnelle.
	MERCIER	Physique expérimentale.
	DAGUIN	Géologie et Minéralogie.
	DAURE	Physique.
	KIRRMANN	Chimie minérale et Chimie physique.
	FEYTAUD	Zoologie et Physiologie animale.
	DANGEARD	Botanique.
	GENEVOIS	Physiologie végétale et chimie biologique.
Maîtres de conférences.	AVEL	Zoologie.
	GARD	Botanique.
	TRUCHET	Chimie.
Maître de conf. adjoint	ARRIVAUT	
Secrétaire	ARTIGUELONG.	

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A la mémoire de ma Mère

A mon Père

En gage de reconnaissance et d'amour filial.

A mes Frères

A tous les Miens

A mon Maître, Monsieur G. Dupont,

Chevalier de la Légion d'Honneur,
Professeur de chimie industrielle,
Directeur de l'Institut du Pin,
Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux,

Hommage reconnaissant.

A Monsieur le Professeur Richard,

Chevalier de la Légion d'Honneur,

Professeur de chimie organique,

Directeur de l'Ecole de chimie de Bordeaux,

Hommage de son ancien élève.

A mes Professeurs

A mes Camarades de laboratoire

En remerciement pour l'aide
qu'ils ont bien voulu m'accorder.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548415_0095

INTRODUCTION

Depuis avril 1928, date à laquelle a été connue en France la première communication de Raman (1), de nombreux chercheurs se sont engagés dans l'étude de l'effet Raman.

L'intérêt attaché à cette étude paraît doublement justifié, car non seulement elle apporte sa contribution aux théories physiques, mais elle donne aux chimistes une méthode nouvelle et précieuse d'investigation. Le spectre Raman d'un corps pur est actuellement une de ses constantes physiques les plus précieuses.

MM. Dupont, Daure et Allard, dans une récente communication (2), ont montré l'intérêt de l'utilisation des spectres Raman en série terpénique. Ils ont mentionné leur possibilité d'emploi comme méthode d'analyse pour les mélanges de terpènes, corps plus que tous autres sujets à transformations. Ils ont aussi indiqué la nécessité de créer le catalogue des spectres Raman de ces corps.

Nous avons cherché à apporter à cette œuvre notre contribution. Notre but était double; nous pensions utiliser l'effet Raman comme méthode d'analyse, et aussi indiquer les spectres caractéristiques de quelques terpènes.

Nous avons fait porter nos recherches sur les ter-

(1) C. V. Raman, *Ind. J. of Physic.*, 1928, t. II, p. 387.
(2) *B. S. Chim.* (1932), p. 1401.

pènes monocycliques divalents et tétravalents (en $C^{10}H^{18}$ et $C^{10}H^{16}$). Nous avons aussi préparé le menthane, carbure saturé correspondant ($C^{10}H^{20}$), et obtenu son spectre Raman.

Le travail décrit par la suite a été effectué dans les Laboratoires de l'Institut du Pin, à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Ce travail comprend deux parties :

I. — Recherches sur les carbures terpéniques monocycliques divalents du type paramenthène :

a) menthène xanthogénique de Tchougaeff,
b) menthène xanthogénique du carvomenthol,
c) menthènes du chlorure de menthyle,
d) déshydratation du menthol,
e) menthane.

II. — Recherches sur les carbures terpéniques monocycliques tétravalents provenant de l'isomérisation sulfurique des pinènes.

Avant d'exposer les résultats de ces recherches, je tiens à remercier mon maître, Monsieur le doyen Dupont, pour m'avoir admis dans ses laboratoires. Il n'a cessé de me prodiguer ses conseils et ses encouragements avec une grande bienveillance. Qu'il veuille bien trouver ici la faible expression de ma profonde gratitude et accepter mes vifs et sincères remerciements.

PREMIERE PARTIE

— — —

I. — BIBLIOGRAPHIE

Comme nous l'avons déjà dit, dans le but de contribuer à la formation du catalogue des spectres Raman, nous nous sommes attachés à obtenir les terpènes en $C^{10}H^{18}$ du type paramenthène (méthyl$_1$ isopropyl$_4$ tétrahydrobenzène).

Les travaux effectués antérieurement sur ces produits laissent prévoir la complexité de cette étude. Seul le carvomenthène est bien connu, grâce aux travaux de Vavon. Il a, en effet, réalisé l'hydrogénation du limonène en carvomenthène, par sa méthode d'hydrogénation au noir de platine (1). Il signale comme dérivé le nitrosochlorure (f : 95-96°) et le dibromure ($e_{16}{}^{mm}$: 136-140).

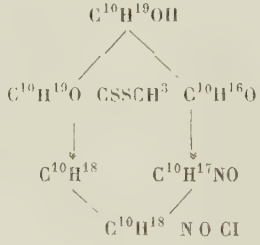
Les autres menthènes sont moins bien connus. On en retrouve cependant diverses préparations utilisant la déshydratation du menthol par un acide ou par tout autre procédé. On ne signale pas de dérivés bien caractéristiques. Le nitrosochlorure de Δ_3-menthène, signalé par plusieurs auteurs, présente des points de fusion s'échelonnant de 110° à 130°.

(3) C. R., t. 152, p. 1675.

Auteurs	f.	Années
Siekers et Cremers.....	113°	1893
Zelikow.....	117-118°	1905
Tchougaeff.....	110-130°	1905
Merykowsky.....	118°5	1925

Tchougaeff a obtenu le carbure en $C^{10}H^{18}$ en partant du menthol, par l'intermédiaire des dérivés xanthogéniques (4). Le produit obtenu serait le Δ_3-menthène.

A partir de ce menthène, il revient au menthol, réalisant ainsi un cycle fermé. Le nitrosochlorure de menthène traité par les alcalis perd HCl et donne l'oxime de la cétone non saturée $C^{10}H^{16}O$. Cette cétone, la menthénone, réduite par Na et l'alcool a régénéré le menthol. Il signale toutefois qu'il obtient du menthol souillé d'une impureté liquide.

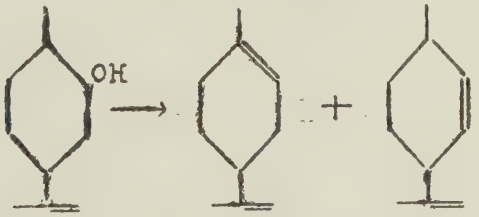


Par traitement du menthène par CCl^3COOH, suivi de saponification, il obtient un menthol tertiaire inactif.

Le bromhydrate obtenu par l'action de HBr est presque inactif ($\alpha_D = + 2°84$). Il conclut de ces faits que le produit obtenu est le Δ_3-menthène.

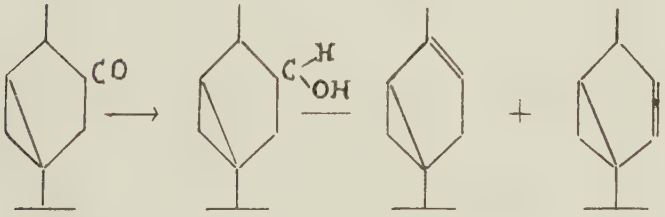
(4) *J. Soc. Phys., Chim. R.t.* 35, p. 182 et 1.116; *B. S. Chim.*, t. 32, p. 244, et t. 34, p. 210.

Tchougaeff a appliqué à d'autres cas la facilité de décomposition des dérivés xanthogéniques. A partir du dihydrocarvéol, il obtient un mélange de limonène et d'isolimonène (?) (5).



Dihydrocarvéol — limonène — isolimonène (?)

Dans une autre expérience, il obtient un mélange d'α et β thuyènes en partant de l'alcool thuylique (?) (6).



thuyone — alcool thuylique — α thuyène — β thuyène

Tchougaeff conclut à l'obtention de deux carbures dans chaque cas. Il paraissait donc possible que l'on obtienne un mélange de Δ_2 et Δ_3-menthènes à partir du menthol.

(5) Rech. sur les terpènes et le camphre, Moscou, 1903.
(6) *D. ch. G.*, t. 37, p. 1481; *B. S. Chim.*, (3), 34, 142.

II. — MENTHENE XANTHOGENIQUE DU MENTHOL

1° Préparation.

Dans le but de vérifier l'hypothèse précédente, nous avons préparé le menthène de Tchougaeff. Nous avons réalisé successivement les réactions suivantes :

$$2\,C^{10}H^{19}OH + 2\,Na \rightarrow 2\,C^{10}H^{19}ONa + H^2 \uparrow \quad (I)$$

$$C^{10}H^{19}ONa + CS^2 \rightarrow CS\begin{cases} ONa \\ SC^{10}H^{19} \end{cases} \quad (II)$$

$$CS\begin{cases} ONa \\ S\,C^{10}H^{19} \end{cases} + RX \rightarrow CS\begin{cases} OR \\ SC^{10}H^{19} \end{cases} + NaX \quad (III)$$

$$CS\begin{cases} OR \\ S\,C^{10}H^{19} \end{cases} \rightarrow C^{10}H^{18} + RSH + COS \uparrow \quad (IV)$$

La réaction I s'effectue dans l'éther anhydre avec du sodium granulé. Le menthol employé présentait les caractéristiques suivantes :

$f : 41°$.

$[\alpha]_j = -51°5$ (en solution alcoolique à 10 %).(7).

Après la disparition du sodium (24 heures environ) on ajoute lentement CS^2 en refroidissant.

Pour passer à l'éther xanthogénique, nous avons

(7) La lettre j indique la raie jaune du mercure pour laquelle on a $\lambda = 578$ pp

utilisé soit le bromure d'éthyle, soit le sulfate diméthylique. On ajoute progressivement l'un de ces réactifs étendus d'éther. Il se produit une réaction violente. L'introduction de chaque goutte produit un sifflement. Il se forme un abondant précipité (Na Br ou SO^4Na^2 suivant le cas). Quand l'addition est terminée, on chauffe trois heures au bain-marie, en portant l'éther à l'ébullition, pour terminer la réaction.

Après essorage l'éther est évaporé. On obtient ainsi le méthyl ou l'éthylxanthogénate de menthyle.

L'éthylxanthogénate de menthyle est un produit blanc cristallisé. Recristallisé dans l'alcool, il fond à 41°.

Point de fusion donné par Tchougaeff : 39°.

Point de fusion donné par Mac Alpine : 42° (8).

L'éthylxanthogénate de menthyle est un liquide jaune.

Par distillation à sec, on obtient la réaction IV. Comme elle l'indique, il se produit un abondant dégagement de mercaptan. Il est bon de se débarrasser de la plus grande partie de ces produits gazeux. Pour cela il suffit de brancher le tube de dégagement de l'appareil sur un bec Bunsen et de les brûler en les mélangeant au gaz d'éclairage.

Le liquide brut obtenu est lavé à la soude, puis à l'eau, séché et distillé deux fois sur le sodium.

On obtient finalement un liquide clair, avec un rendement de 72 %. Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

e : 164-165°, sous 745 ^{mm} (non corrigé).

$d._{15}$: 0,811 $\quad n_D^{15} = 1{,}4520.$

$[\alpha]_j = + 117°30$ (pour la raie jaune du mercure).

(8) *Journ. Chem. Soc.* (1931), 1114.

R. M.	T : 45,88 C : 45,71

Le menthène de Tchougaeff avait les constantes suivantes :

e : 167°4-167°8, sous 750 m.m.

d_{20} : 0,812 $n_D^{20} = 1.4522$.

$[\alpha]_D = 116°,16$.

2° Appareil spectroscopique.

Nous avons obtenu le spectre Raman du produit précédent. L'appareil spectroscopique est celui déjà décrit par M. Daure (9). Le dispositif optique est indiqué par la fig. 1.

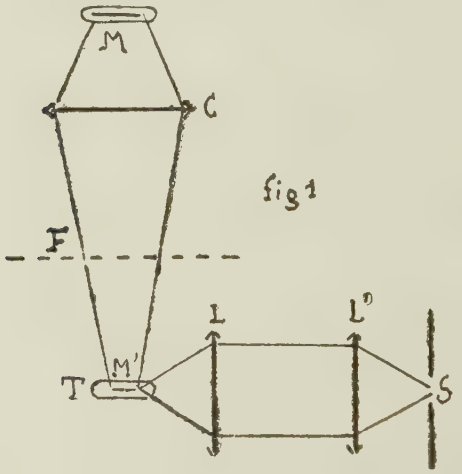


Fig. 1

La source lumineuse M est une lampe à vapeur de mercure de grand éclat (1.000 bougies), dont l'image est projetée en M' par un condenseur C.

(9) *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 1928, t. 7, p. 45.

			1003,5	an1		1007					
1012,5	b1	»					bf1		1024,5	an2	»
1019,0	f1	»				1033					
						1056,5					
1062	b2	»					bf1		1067	an2	»
			1077	f3		1084					
1104,5	b2	»	1107	f3		1115	an2				
			1140	f1							
1156	b 3	»	1158,4	f1		1160,8	f1		1174,5	b2	»
			1185,5	f2		1181	f1				
1220,5	f1										
			1228	an4	Δ2 menth.	1234	b6	Δ2 menth.			
1251,5	b 1		1254	f3					1250 1262	b3	»
			1285,5	f3							
1294,5	f2	»									
1310	an3	»	1307,2	f3		1313,5	f2	cm			
						1340	f2				
			1348	bf1					1346,5	f2	»
1361	f1	»									
1372,5	f4	»									
			1376	f1		1377	f2				
1429,5	10	»	1428,2	an4		1433					
1444,5 b	8	»			b. commune				1436,5	f3	»
			1453,5	f5			b8	b. commune			
1464	4	»							1464,5	f4	»
						1471					
			1643	n3	Δξ menth,	1647 4	n6	Δ2 menth.			
			1666,2	n5	Δ3 menth.						
1681,0	an8	cm				1681,4	n4	cm			

cm = carvo-menthène.

Δ2ment. = Δ2menthène.

Δ3ment.= Δ3 menthène.

m = menthane.

Tableau I

Carvomenthène			Menthène Xanthogénique du menthol			Menthène xanthogénique du carvomenthol			Menthane		
n	I	raies attrib à	n	I	Raies attrib. à	n	I	Raies attrib. à	n	I	Raies attrib. à
322	f1	cm							287,5	an2	m
			405	bf2							
416	f1	»	415						411		
435	f1	»								b1	»
442	f1	»									»
									474		
493	an1	»									
522	f2	»									
			541	bf1							
			548								
553	f1	»									
									628,5	f1	»
						701,5	f2		709,5	f1	»
						729,5	f1				
			746	n.5	Δ3 menth.						
763,5	an8	»				760	an3	cm	762	b4	»
			768,5	an3	Δ3 menth.				768,5		
						778	f2				
784,5	an3	»									
			793,5								
799,0	an3	»		bf2		802,2					
							b2				
			816,5								
						826					
			836	an1							
857,5	f3	»							860	f2	»
			868,5	an4	Δ3 menth	864,5	f3	cm			
			893	bf2							
			906,5								
918	f2	»									
						946,5					
951,5	f3	»	954	an2			b2		955,5	an2	»
						973					

En M' est disposé le tube T contenant le produit à analyser. Un système de deux lentilles L L' projette sur la fente du spectrographe, en S, l'image de M'.

En F, on dispose un verre jaune arrêtant en grande partie la raie 4046,6 A. On obtient ainsi seul le spectre produit par la raie 4358,3 A.

Nous avons parfois utilisé le tube à observation décrit par MM. Bourguel et Daure (10), permettant d'éliminer par distillations successives la fluorescence du produit. Dans d'autres cas, en opérant avec des carbures fraîchement distillés, ou conservés sous atmosphère de gaz carbonique, on n'a pas ou peu de fluorescence. Nous avons utilisé alors un simple tube dont la face d'observation est plane. Ce tube est mis en T, sans lui adjoindre de cuve.

Le spectre obtenu est encadré de deux spectres au fer permettant le repérage des raies.

3° **Spectre Raman.**

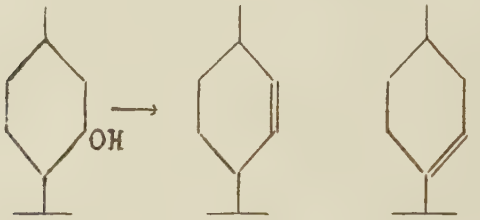
Le spectre Raman du menthène de Tchougaeff est représenté sur la figure 2. Les raies qui le composent sont indiquées dans le tableau I (2° colonne).

Les raies de la région 1600-1700 (raies A) sont caractéristiques des doubles liaisons (—C = C—) existant dans la molécule, comme l'ont indiqué de nombreux auteurs, fait confirmé par de nombreux travaux.

Sur le spectre obtenu, nous constatons la présence de deux raies de ce type, d'intensités différentes, mais également nettes. Le produit répond à la formule $C^{10}H^{18}$; il possède une seule double

(10) *B. S. Ch.* (4), 48, 1352.

liaison dans la molécule. Nous sommes donc amenés à conclure à la présence de deux carbures en $C^{10}H^{18}$. Par analogie avec les autres expériences de Tchougaeff, on peut conclure que ces deux corps sont le Δ_2 et le Δ_3 menthènes.



Menthol Δ_2 menthène Δ_3 menthène

Les raies sont indiquées en fréquence Raman. La fréquence Raman est la différence entre les fréquences, en nombre d'ondes au cm, de la raie excitatrice et de la raie observée. Cette différence est indépendante de la raie excitatrice.

Les intensités sont caractérisées arbitrairement suivant la méthode couramment utilisée; les nombres les plus faibles correspondent aux plus faibles intensités. Les abréviations signifient : t.n., raie très nette; n, nette; a.n., assez nette; f., floue; b., bande.

La précision des mesures ne dépasse pas $\pm$ 2,5 quand il s'agit de raies nettes et fortes, et $\pm$ 5 pour des raies faibles ou floues.

III. — MENTHENE XANTHOGENIQUE DU CARVOMENTHOL

Poursuivant notre étude, nous avons cherché à obtenir le mélange de carvomenthène et de Δ 2 menthène. Pour cela nous avons d'abord préparé le carvomenthol par hydrogénation de la carvone, suivant la méthode réalisée par Vavon (11).

1° Obtention de la carvone.

La carvone a été extraite par distillation de l'essence de Carvi qui en renferme 50 à 60 %, à côté de limonène et d'une petite quantité de dihydrocarvone et de dihydrocarvéol (1 à 2 %) (12).

Elle présente les caractéristiques suivantes :

$$e : 224°\text{-}225°.$$

$$d_{23} : 0{,}9595 \quad - \quad n_D^{19} : 1.4595$$

Elle a été caractérisée par son oxime, préparé suivant les indications de Wallach :

2 grs 5 de carvone sont dissous dans 12 cm^3 d'alcool à 95°, et additionnés d'une solution chaude de 2 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans son poids d'eau, puis d'une solution chaude de 5 grammes de KOH dans 40 grammes d'eau. La solution colorée en jaune est après refroidissement

(11) *B. S. Ch.*, 1912, t. XI, p. 309.
(12) Gildemeister et Hoffmann, *Les Huiles essentielles*, 2e édition, t. III, p. 350.

versée dans l'eau; la carvoxime précipite en flocons. On la recristallise dans l'alcool; f.: 72°.

2° Préparation du noir de platine.

L'hydrogénation de la carvone est faite par agitation avec du noir de platine, dans une atmosphère d'hydrogène. Le noir de platine a été obtenu par la méthode d'Adams (13). L'acide chloroplatinique en solution est additionné de 10 parties de nitrate de soude; après évaporation de l'eau, on porte à 350-370° pendant 10 minutes. La masse fond; il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses. On chauffe de façon à monter à 400° en un quart d'heure puis à 500-550° en 20 minutes. On maintient ainsi environ 10 minutes. On vérifie la température par une pince thermo-électrique.

Après refroidissement, on reprend par l'eau chaude pour libérer l'oxyde de Pt obtenu. Pour opérer plus rapidement et éviter l'altération du catalyseur par exposition prolongée à l'air, nous avons remplacé la filtration par la centrifugation. On lave plusieurs fois à l'eau; après chaque passage à la centrifugeuse, l'oxyde de platine forme un culot compact au fond de l'éprouvette; il suffit de décanter la couche liquide et de remettre de l'eau pour un nouveau lavage. On lave ensuite à l'alcool, puis à l'éther de façon analogue.

On agite ensuite l'oxyde de platine recouvert d'éther dans une atmosphère d'hydrogène. Il arrive parfois que l'oxyde seul ne se réduit pas; l'addition d'une substance susceptible de fixer de l'hydro-

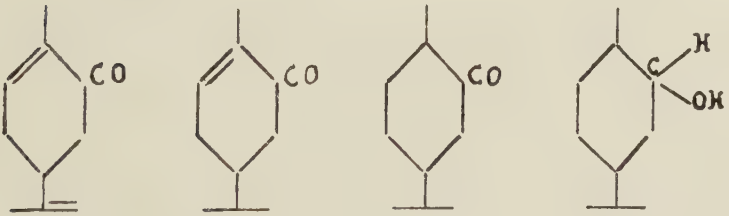
(13) Organic Synthèses, t. 8, p. 92.

gène provoque alors sa réduction. L'oxyde se réduit et la masse passe du brun au noir.

En opérant ainsi, on obtient facilement dans la journée un noir de platine actif.

3° Passage au carvomenthol.

En présence de ce noir, la carvone fixe facilement 3 molécules d'hydrogène, en donnant du carvomenthol.



Carvone — Carvotanacétone — Tétrahydrocarvone — Carvomenthol

Le carvomenthol est un liquide visqueux possédant les caractéristiques suivantes :

$$d^{20°} : 0{,}906 \quad — \quad n_D^{20°} : 1{,}4640$$

$$\alpha \, {}^{10cm}_{j} \quad = \quad — \quad 14°30$$

$$\text{R.M.} \left| \begin{array}{l} \text{C} : \quad 47{,}70 \\ \text{T} : \quad 47{,}55 \end{array} \right.$$

4° Préparation du menthène.

Nous avons obtenu le méthylxanthogénate de carvomenthyle, en opérant comme il est indiqué pour le menthol. C'est un liquide jaune visqueux qui n'a pas cristallisé.

Par distillation sèche, on obtient un liquide jaune et des produits gazeux qui sont brûlés.

Le produit brut est lavé à la soude, puis à l'eau, séché sur du sulfate de soude sec, et distillé deux

fois sur le sodium. On obtient un produit liquide distillant à 169°-171° sous 770 mm.

Rendement en produit pur : 60 %.

$d^{20°}$: 0,818 — $n_D^{20°}$: 1,4560

R.M | T : 45,86 / C : 45,71

$\alpha_j^{10cm} := -47°20$ $\alpha_v^{10cm} := -54°20$

Analyse pour C et H :

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance : 0 gr. 1808; poids de CO^2 : 0 gr. 5753; poids de H^2O : 0 gr. 2142, d'où :

C % : 86,83 — H % : 13,16

Calculé pour $C^{10}H^{18}$:

C % : 86,96 — H % : 13,04

Spectre Raman.

Nous avons obtenu le spectre Raman de ce produit; il est indiqué dans le tableau I (troisième colonne), et représenté par la figure 2.

On voit que nous retrouvons encore deux raies A très nettes; l'une d'elles se retrouve dans le spectre du menthène de Tchougaeff, l'autre est celle du carvomenthène. Nous avons un mélange de carvomenthène (ou Δ1-menthène) et de Δ2-menthène.

La raie A du carvomenthène est connue; c'est la raie 1861 (14), celle du Δ2-menthène est donc la raie 1647. En composant avec le spectre précédent, on peut conclure que la raie A du Δ 3-menthène est la raie 1666,2.

~ Spectres Raman ~

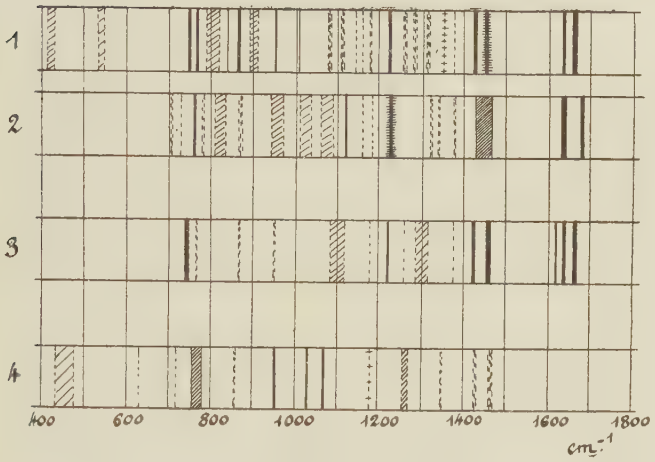
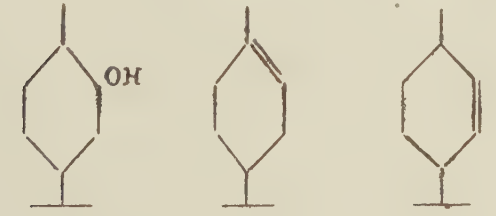


Fig. 2.

1. Menthène xanthogénique du menthol.
2. Menthène xanthogénique du carvomenthol.
3. Menthène produit par l'action de KOH sur $C^{10}H^{19}Cl$.
4. Menthane.



Carvomenthol Δ_1-menthène Δ_2-menthène

(14) Dupont, Daure et Lévy, *B. S. Ch.*, 1932.

IV. — MENTHENES DU CHLORURE DE MENTYLE

Poursuivant nos recherches sur les menthènes, nous avons préparé des mélanges de ces carbures par d'autres procédés. En particulier, nous avons effectué le passage du chlorure de menthyle aux menthènes par deux méthodes : l'action de la potasse alcoolique et l'action de l'aniline.

1° Chlorure de menthyle.

On obtient le chlorure de menthyle en traitant le menthol par PCl^5 (15). Pour cela on dispose 141 grammes de PCl^5 sous une couche d'éther de pétrole léger (e : 60-90°), dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Par l'intermédiaire d'une ampoule à brome, on ajoute progressivement une solution de 100 grammes de menthol dans l'éther de pétrole léger. La réaction est vive; le mélange s'échauffe. On refroidit avec un bain d'eau glacée. Il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique.

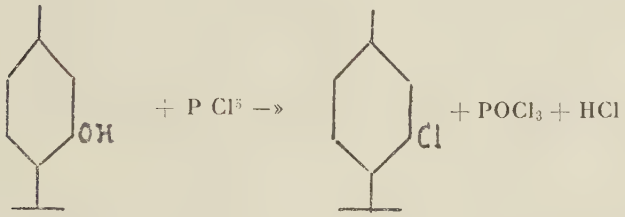
Après réaction, on lave prudemment à l'eau glacée, puis avec une solution étendue de carbonate de soude, et enfin à l'eau. On sèche la solution sur SO^4Na^2 sec.

L'éther de pétrole est évaporé sous vide; on obtient 109 grammes d'un liquide jaune (rendement théorique : 112 gr.).

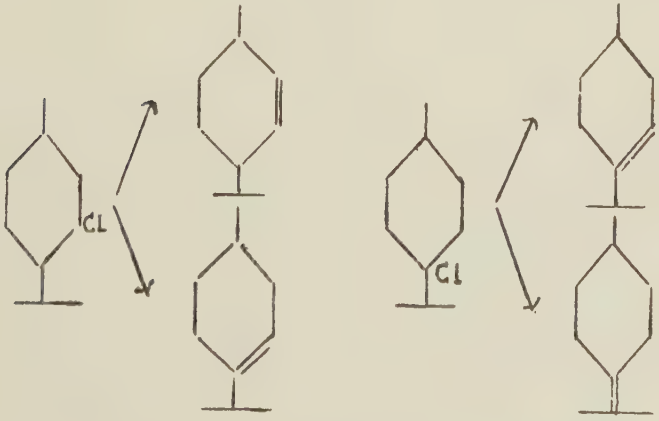
(15) Masson et Reichler, *B. S. Ch.* (3), 15, 965.

A la suite de nombreux travaux on a été amené à considérer le chlorure de menthyle, produit par l'action du pentachlorure de phosphore sur le menthol, comme un mélange de deux chlorures.

La réaction normale permet de prévoir la formation du chlorure secondaire.



Si l'on obtient un mélange des deux chlorures, on peut prévoir la formation de trois carbures par enlèvement de HCl : le Δ2-menthène, le Δ3-menthène et le Δ4 (8) menthène.



Nous avons effectué le passage du chlorure de menthyle aux menthènes pour vérifier si l'on en obtenait trois.

2° Traitement du chlorure de menthyle par la potasse alcoolique.

Le chlorure de menthyle a été traité au bain-marie bouillant par un gros excès de KOH alcoolique.

Après 6 heures de chauffage le mélange est additionné d'eau; les produits de la réaction et le chlorure de menthyle inattaqué surnagent. La couche supérieure est lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 sec et filtrée. On distille le produit en le fractionnant.

1re fraction : 166-190°

2e fraction : 190-210

La première fraction est redistillée sur du sodium. On obtient un liquide clair, bouillant de 166° à 173°.

$d^{20°}$: 0,8125 — n_D^{20} : 1,4525

α_j : —31°8 — α_v : —36°4

R. M. | T : 45,90 | C : 45,71

Spectre Raman du menthène obtenu.

Les raies composant le spectre sont indiquées dans le tableau II (1re colonne).

On constate la présence de trois raies A, parmi lesquelles se retrouvent les deux déjà relevées dans le spectre du menthène xanthogénique du menthol (1646,2 et 1670). Ces deux raies possédant une assez forte intensité, nous pouvons conclure que le mélange contient surtout du $\Delta 2$ et du Δ 3-menthènes.

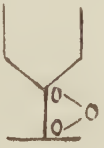
Nous avons pensé que la troisième raie A (1614,6), de faible intensité, pouvait être donnée par le Δ 4-(8)-menthène, dont nous avions prévu la formation. Dans le but de vérifier le fait, nous avons soumis notre produit à l'action de l'ozone.

Tableau II (Menthènes).

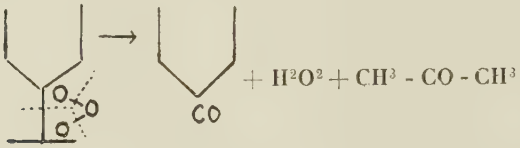
$C^{10} H^{19} Cl + KOH$			Menthol + $SO^4 H^2$			Menthol + $B^2 O^3$		
n	I	Raies attrib. à	n	I	Raies attrib. à	n	I	Raies attrib. à
			409,5	b 2				
			434,5					
			547,5	f.2				
			602,5	f.1				
750,5	an.3	Δ 3 menth	747,5	n.5	Δ 3 menth.	747,5	n.3	Δ 3 menth.
766	f.2	Δ 3 menth.	765,5	f.1	Δ 3 menth.			
			796,5	f 2		796,5	f 2	
			806,5	f.2		811	f.2	
						831	f.2	
870	f.2	Δ 3 menth.	870	an.2	Δ 3 menth	867,5	n 2	Δ 3 menth.
960	f 2		955,6	an.2		955,6	n.3	
						1001	f.1	
1080,6	b.3		1078,2	f.2		1079	f.2	
1107			1097,6	f 2		1098	f 4	
						1142,6	f.1	
			1159,6	f.1		1158,4	f 2	
1190,5	f.1		1191,5	f.2		1187,5	an.3	
1229,5	an.2	Δ 2 menth	1228,5	an.3	Δ 2 menth.	1228	an 2	Δ 2 menth
1255	f.1		1256,5	f 1		1256	an.2	
1288	b 2		1291,6	b.3		1291	f.4	
1309			1304,4			1305,2	f.4	
			1346	f 2		1343	f.2	
1377	f.1		1375	f.3		1378	n.4	
1432	n.4	b commune	1428,2	an.5	b commune	1430	an.4	b commune
1460,5	n.5		1455,5	an.6		1458	an.5	
1614,6	an.1		1610	f 2		1613,4	f.2	
1646,2	an.2	Δ 2 menth.	1643	an.3	Δ 2 menth.	1644	an.3	Δ 2 menth.
1670	an.4	Δ 3 menth.	1666,2	n 5	Δ 3 menth.	1669	an.5	Δ 3 menth.

Action de l'ozone.

L'ozone réagissant sur le Δ 4-(8)-menthène doit donner un ozonide de la forme.



Cet ozonide traité par l'eau doit se couper en donnant naissance à de l'acétone :



$+ H^2O^2 + CH^3 - CO - CH^3$

De la même façon par fixation d'ozone sur un groupement $> C = CH^2$, suivie de coupure, on obtient du formol.

Appareil d'ozonisation.

L'appareil utilisé se compose de trois tubes de Guntz (6 tubes de Berthelot), placés dans des bacs d'accumulateurs contenant de l'eau acidulée à 5 %. Ils sont montés en dérivation sur le secondaire d'une forte bobine d'induction. Les tubes sont en parallèles par rapport au courant gazeux, cette disposition augmentant la production d'ozone. Les tubes intérieurs renferment aussi de l'eau acidulée.

Les communications sont établies par des joints à mercure. L'oxygène utilisé, provenant de l'air liquide, est desséché par barbotage dans l'acide sulfurique.

La substance à traiter, additionnée d'acide acétique glacial, est placée dans un barboteur. Ce dernier est suivi de deux autres contenant de l'eau, pour arrêter les produits volatils de l'ozonisation.

Recherche du formol et de l'acétone.

C'est dans ces derniers barboteurs que se recherche le formol qui est entraîné par le courant ga-

zeux. Pour cela, 10 cm^3 de la solution sont mélangés à 1 ou 2 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique (d : 1,124); puis on ajoute 3 cm^3 de réactif de Grosse-Bohle (16). En présence de formol, la solution se colore en violet au bout d'un temps plus ou moins long.

La coupure de l'ozonide se fait suivant la technique de Brus (17), en portant le produit ozonisé à 89° pendant une heure.

Pour rechercher l'acétone, on prélève une partie de la solution aqueuse de l'ozonide. On la distille lentement avec une bonne colonne à rectifier suivie d'un réfrigérant descendant. Quand les premières gouttes distillent, on baisse le feu; la vapeur se condense et retombe. On répète ainsi plusieurs fois l'opération (18).

Le distillat est reçu dans l'eau froide. L'acétone y est recherchée par le réactif de Legal, au nitroprussiate de Na, et par formation d'iodoforme.

Dosage du formol et de l'acétone.

Pour le dosage du formol nous avons adopté la méthode de Brus. Le formol est amené à l'état d'acide formique par l'action de l'eau oxygénée. On dose ce dernier par le dégagement de CO^2 donné par ébullition en présence de HgO rouge. L'opération se fait suivant les indications de Dœuvre. Le gaz carbonique dégagé est absorbé par barbotage dans une solution titrée de baryte. Comme essai de correction, pour déduire le CO^2 pouvant provenir d'autres substances contenues dans le liquide, on change la baryte des barboteurs et on recommence

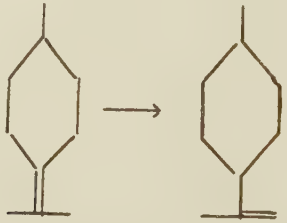
(16) *Zeit. Unters. Nahr. Gemusmittel*, (1907), t. 14, p. 89-246.
(17) *Bull. Inst. du Pin*, (2e série), n° 3, p. 66.
(18) Dœuvre. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 45, p. 140.

l'opération. Le CO^2 dégagé alors donne la correction à faire. Le dosage de l'acétone se fait suivant la méthode de Messinger (19), par une liqueur titrée d'iode, sur le distillat obtenu comme il est indiqué précédemment. Six atomes d'iode correspondent à une molécule d'acétone.

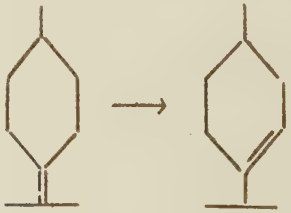
Ozonisation du menthène.

2 gr. 074 du menthène obtenu par l'action de la potasse sur $C^{10}H^{19}Cl$, ont été ozonisés et traités comme il est indiqué ci-dessus.

La recherche de l'acétone a donné un résultat négatif. Par contre, la recherche du formol a donné un résultat positif. Il est donc probable que le $\Delta 4(8)$-menthène s'est transposé en Δ (8-9)-menthène.



Il est signalé que par l'action de l'acide sulfurique étendu, il conduit au Δ_3-menthène (20).



(19) Berichte (1888), t. 21, p. 3366.
(20) Béhal, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 7, p. 818.

Dosage de la forme = CH^2

Nous avons effectué le dosage de la forme = CH^2 comme nous l'avons indiqué. Comme Brus, nous avons abandonné le dosage calorimétrique du formol (21).

Nous n'avons tenu compte que du gaz carbonique dégagé pendant la coupure de l'ozonide, et de celui dégagé pendant le dosage de l'acide formique. Les résultats sont donnés en cm^3 de HCl N/10, correspondant au CO^2 dégagé.

A la coupure, le dégagement correspond à 3 cm^3, 5 de HCl N/10.

Nous avons prélevé 1/10 de la solution des produits de coupure. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant.

	Trouvé	Correction	Corrigé	Moyenne
	—	—	—	—
1er essai.....	14 cm^3,7	2 cm^3,5	12 cm^3,2	11 cm^3,9
2e essai.....	14 cm^3,3	2 cm^3,7	11 cm^3,6	

Le dégagement de gaz carbonique correspond à la présence de 40, 6 % de $C^{10}H^{18}$ en = CH^2.

Or, la nouvelle raie A du spectre Raman (1614,2) est faible (an 1). Les deux autres raies sont plus intenses (an 2 et an 4). Il ne semble donc pas que la proportion du Δ (8.9)menthène puisse être de 40 %.

Nous avons pensé que le dégagement de CO^2 ne provenait pas uniquement de l'acide formique. Pour le vérifier, nous avons traité de la même façon la solution des produits de coupure obtenus après

(21) *Bull. Inst. du Pin* (2e série), 3, 67.

ozonisation du menthène xanthogénique du menthol (2 gr. 347).

Le CO^2 dégagé à la coupure correspond à 3 cm^3 5 de HCl N/10. Le 1/10 de la solution a été traité par HgO.

CO^2 dégagé	correction	corrigé
12 $cm.^3$	1 cm^3 8	10 cm^3 2

Ce dégagement correspondrait à 31 % de carbure en $= CH^2$.

Il semble donc que les autres produits d'ozonisation dégagent du gaz carbonique sous l'action de HgO rouge.

Comme on l'a plusieurs fois signalé on ne doit accorder à la méthode de dosage des groupes $= CH^2$ par l'ozone qu'une confiance très limitée.

3° Traitement du chlorure de menthyle par l'aniline.

Nous avons aussi obtenu le passage du chlorure de menthyle aux carbures, par l'action de l'aniline.

220 grammes de chlorure de menthyle sont traités par 220 grammes d'aniline fraîchement distillée. Le mélange est maintenu 3 heures à 160-170°, dans un bain de paraffine.

Après refroidissement, le chlorhydrate d'aniline précipite. Il est éliminé par lavage à l'eau. Le liquide obtenu est distillé jusqu'à 180°. La fraction distillée est rectifiée sur du sodium.

e : 166°-174°

$d^{20°}$: 0,814 $\quad n_D^{20}$: 1,4530

$\alpha_J^{10\,cm} = +39°8 \quad \alpha_V^{10\,cm} = +45°40$

R. M. | T : 45,82
C : 45,71

Le spectre Raman du produit ainsi obtenu s'est révélé identique à celui du menthène obtenu par l'action de la potasse alcoolique.

Composition du chlorure de menthyle.

Les essais précédents mettent en évidence la formation de trois carbures par traitement du chlorure de menthyle. Il semble donc que l'action de PCl^5 sur le menthol conduit à l'obtention du chlorure tertiaire à côté du chlorure secondaire.

Une autre explication peut être donnée par l'hypothèse d'une isomérisation du chlorure secondaire en chlorure tertiaire au cours des essais. Pour vérifier s'il en est ainsi, nous avons effectué le passage aux carbures en deux temps. Le chlorure est d'abord agité avec une solution aqueuse très étendue de potasse (2 %), puis traité par l'aniline à 160°. Nous pensions que le chlorure tertiaire, moins stable, serait détruit dans le premier essai et laisserait le chlorure secondaire seul.

L'attaque par la solution aqueuse de potasse a été très lente. Nous l'avons poursuivie pendant 30 heures. A ce moment, 25 % seulement du chlorure avaient disparu. La vitesse de l'attaque était mesurée toutes les heures par titrage de la solution de potasse. Nous avons ainsi constaté qu'elle avait peu diminué depuis le début, ce qui indiquait que nous étions loin de la fin de la réaction.

Par distillation, nous avons recueilli le carbure obtenu et préparé son spectre Raman. Ce dernier ne contenait que deux raies A (1645 et 1667), correspondant aux $\Delta 2$ et $\Delta 3$ menthènes.

Le chlorure de menthyle brut ne contient donc pas de chlorure tertiaire. Ce dernier est produit

sous l'action de la chaleur. Pour vérifier, nous avons soumis à l'action de l'aniline, à 160°, le chlorure résiduel de la réaction précédente. En opérant comme il est dit précédemment, on obtient un mélange de carbures dont le spectre Raman renferme les trois raies A déjà signalées. Il semble donc que le chlorure tertiaire provient de l'isomérisation du chlorure secondaire par la chaleur.

Mais il est aussi possible que le chlorure tertiaire donne à froid le Δ_3-menthène seul, tout comme le chlorhydrate tertiaire de pinène donne, par l'action de l'éthylate de Na, l'α et le γ pinènes, exempts de nopinène.

V. — DESHYDRATATION DU MENTHOL

Comme nous l'avons indiqué au début de cet exposé, différents auteurs ont préparé des menthènes en déshydratant le menthol. Nous avons effectué cette déshydratation par deux méthodes, pour obtenir le spectre Raman de ces produits déjà étudiés.

1° Déshydratation sulfurique du menthol (22)

50 grammes de menthol sont placés dans un ballon avec 1 cm^3 d'acide sulfurique. On distille immédiatement le mélange.

Le produit brut obtenu est lavé à l'eau, puis redistillé. On recueille la fraction de tête :

e : 166°-170°
d_{20} : 0,816

On rectifie sur du sodium; le distillat est un liquide clair, présentant les constantes physiques suivantes :

d^{20} : 0,814 $\quad n_D^{20}$: 1,4540
$\alpha_J = +5°1 \quad \alpha_V = +7°2$
R. M. | T : 45,94 | C : 45,71

(22) Konovalof *Bull. Soc. Chim.*, 24, 912; *Journ. Soc. Phys.-Ch. R.*, t. 32, p. 76.

Spectre Raman.

Le spectre Raman de ce carbure est indiqué dans le tableau II (2e colonne). Il présente lui aussi trois raies A : 1610, 1643 et 1666, 2.

Nous avons d'abord pensé que le mélange renfermait du cymène, produit par oxydation, car la raie 1610 correspond à la raie A du cymène. Mais les autres raies fortes du spectre du cymène (644,5, 807, 820, 1004,5, 1186,5 et 1212) ne se retrouvent pas toutes ici. En particulier la raie 1212, aussi forte et plus nette que la raie A sur le spectre du cymène ne se retrouve pas. Le mélange contient peu ou pas de cymène. Il paraît identique à celui obtenu à partir du chlorure de menthyle.

Traitement sulfurique du menthène de Tchougaeff.

Nous avons pensé que la formation de Δ (8-9) menthène était due à l'isomérisation du $\Delta 2$ ou du $\Delta 3$ menthène par SO^4H^2, ces derniers étant les produits directs de la déshydratation. Pour le vérifier, nous avons distillé le menthène xanthogénique du menthol en présence de SO^4H^2.

Le menthène est additionné de 2 % d'acide sulfurique; le mélange brunit et s'échauffe (production de dimenthyle). Après distillation, on lave à l'eau, on sèche et on redistille :

$$e : 165^0\text{-}169^0$$

$$d^{20} : 0{,}815 \qquad n_D^{20} : 1{,}4535$$

$$\alpha_J^{10cm} : +\,23^0 5 \qquad \alpha_V^{10cm} : 27^0 10$$

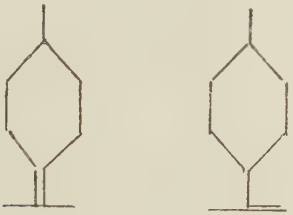
R. M. | T : 45,80 / C : 45,71

Le spectre Raman obtenu est bien identique au

précédent et possède les trois raies A : 1611,5, 1643,5 et 1669.

2° Déshydratation du menthol par B^2O^3

La déshydratation du menthol par l'anhydride borique a été réalisée par Tchougaeff (3). Il avait conclu que le produit obtenu était un menthène à double liaison semicyclique ou extracyclique ($\Delta 4(8)$ menthène ou $\Delta(8\text{-}9)$-menthène.



L'opération est réalisée de la façon suivante : on mélange intimement 30 grammes de menthol avec le même poids de B^2O^3. La poudre obtenue est placée dans un tube de verre scellé après remplissage. Il est maintenu à 210-215°, pendant une heure et demie, dans un bloc métallique.

On obtient 25 grammes d'une huile jaune donnant par distillation du menthène.

$$\text{É} : 166^0\text{-}169^0$$

$$d^{20} : 0{,}811 \qquad n_D^{20} : 1{,}4525$$

$$\alpha_j^{10cm} : + 3^0 3 \qquad \alpha_v^{10} : + 3^0 85$$

R. M. | T : 45,93 | C : 45,71

Le spectre Raman de ce produit est indiqué dans le tableau III (3e colonne). Il indique que le produit est identique aux précédents, car toutes les raies du spectre se retrouvent, en particulier les 3 raies A : 1613,4, 1644 et 1669.

---

(23) *Journ. Soc. Phys.-Chim. R.*, t. 33, p. 526; t. 35, p. 125; *Bull. Soc. Chim.* (3), 28, 282-32, 246.

VI. — MENTHANE

Nous avons préparé du menthane de façon à obtenir son spectre Raman et à le comparer à ceux des carbures précédents. Nous avons pu vérifier ainsi, une fois de plus, l'absence de raies A dans le spectre d'un composé saturé. Nous l'avons préparé par l'intermédiaire des dérivés magnésiens.

1° Préparation du menthane.

On fait tomber le chlorure de menthyle préparé comme il est dit précédemment sur une couche de magnésium en tournures, après l'avoir étendu d'éther anhydre; pour provoquer la réaction, on ajoute une petite quantité d'iode. Quand la réaction ne chauffe plus, on porte l'éther à l'ébullition pendant plusieurs heures.

Le magnésien formé est ensuite décomposé par l'eau glacée. On lave avec une solution d'acide sulfurique à 15 % pour enlever le magnésium non attaqué. Après décantation, on lave à l'eau, puis avec une solution étendue de carbonate de soude; on termine en lavant à l'eau. Le liquide séché est distillé après évaporation de l'éther.

La distillation commence à 166°; on la pousse jusqu'à 180°. La fraction ainsi obtenue est redistillée sur du sodium; e : 166°-171°.

Le spectre Raman du produit présente trois faibles raies A, ce qui indique la présence de menthènes.

Dosage au brome des carbures non saturés :

substance pesée : 3 gr. 179,

ajouté 12 cm³ 5 d'une solution de Br à 80‰ (dans CCl^4).

La fixation de brome indique la présence de 27,1 % de carbures non saturés.

Hydrogénation.

47 grammes de ce mélange sont additionnés de platine et agités dans une atmosphère d'hydrogène. Le gazomètre en relation avec l'appareil accuse une fixation de 1 l. 500 d'hydrogène.

La quantité d'hydrogène nécessaire pour saturer complètement le mélange étant de 2 l. 100, nous avons encore des produits non saturés.

Fixation de brome :

substance pesée : 1 gr. 465,

ajouté 2 cm³ de la solution de brome.

Le produit contient encore 9,4 % de $C^{10}H^{18}$.

Essai de purification par dissolution fractionnée.

16 grammes du produit hydrogéné sont additionnés de 100 cm³ d'acétone. On obtient deux phases. Par chauffage au bain-marie, les deux couches se mélangent; par refroidissement elles se reforment.

La couche supérieure est décantée, lavée à l'eau et séchée (poids : 10 gr. 5). La couche inférieure (couche acétonique) est distillée pour chasser l'acétone; le résidu est lavé à l'eau et séché (5 gr. 5).

Fixation de brome sur le produit de la phase acétonique :

substance pesée : 0 gr. 940,
ajouté 1 cm^3 7 de la solution de brome.
Ce qui indique 12,5 % de carbures éthyléniques.

La phase supérieure en contient par suite 7,7 %.

La méthode ne donne pas de séparation appréciable.

Obtention de menthane pur.

Le produit hydrogéné est oxydé par MnO^4K en solution acétonique jusqu'à persistance de la coloration. On filtre ensuite pour éliminer MnO^2; on précipite le carbure par l'eau. Le menthane est lavé à l'eau et redistillé. Il présente les caractéristiques suivantes :

e : 59°5 sous 16 mm.
d^{15} : 0,800 n_D^{15} : 1,4415
R. M. { T : 46,20 / C : 46,18

2° **Spectre Raman.**

Nous avons obtenu le spectre après une longue pose de 36 heures, nécessitée par les dimensions réduites du tube employé (8 cm^3). Le spectre est flou. Les raies relevées sont indiquées dans le tableau I (4e colonne).

On constate l'absence de raies dans la région 1600-1700, comme il fallait s'y attendre, le menthane étant un carbure saturé.

CONCLUSIONS

L'utilisation des spectres Raman nous a permis de montrer que le menthène xanthogénique de Tchougaeff était un mélange de deux menthènes.

La préparation du méthylxanthogénate de carvomenthyle et le passage aux menthènes correspondants nous ont permis d'indiquer les raies A des spectres Raman des Δ 2 et Δ 3-menthènes : 1645 pour le premier et 1666 pour le second.

Les autres raies de ces spectres ne peuvent pas être indiquées avec certitude.

Nous avons montré que les autres produits qualifiés de « menthène » étaient encore plus complexes. Ils se composent de 3 constituants : le Δ2-menthène, le Δ3-menthène, et peut-être le Δ(8-9)-menthène.

L'utilisation de la méthode d'ozonisation de Dœuvre pour le dosage de ce dernier carbure nous a montré qu'elle ne pouvait s'utiliser dans tous les cas. Nous trouverons d'ailleurs plus loin un cas analogue.

L'étude des carbures produits par l'action de la potasse et de l'aniline sur le chlorure de menthyle nous a montré que le chlorure brut ne contenait que du chlorure secondaire. Le chlorure tertiaire se forme ultérieurement, par isomérisation, sous l'action de la chaleur.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ISOMERISATION SULFURIQUE DES PINENES

Introduction.

L'action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine, étudiée par de nombreux auteurs, a fait l'objet d'une longue série de travaux (1). Cette action conduit d'une part à une polymérisation en ~~en~~ dipinène, d'autre part à un mélange complexe de carbures, avec une petite quantité de produits oxygénés (oxydes et alcools), et désigné sous le nom de « térébène » ou de « terpilène ». La proportion de ces produits légers est d'autant plus forte que l'acide est moins concentré; elle paraît maximum quand on emploie, à la température de 80°, l'acide à 50 %.

La composition du « terpilène » est encore mal déterminée. D'après les travaux de Wallach, et ceux d'Armstrong et Tilden, ce terpilène serait un mé-

(1) Bouchardat et Lafon : *C. R.* 105, 1177, — 125, 111; Riban *Ann. de Chim. et Phys.*, V, 6, 232 (1875); Deville : *Ann. de Chim.* 75, 39 (1840); Wallach: *Ann.* 227, 236, 262, 283, Brook et Humphrey: *J. Chem. Soc.*, 40, 844; Armstrong et Tilden : *Ber.*, 12, 1751; Flavitzki : *Ber.*, 12, 1022.

lange d'α et γ terpinènes, de dipentène et de terpinolène.

Nous avons appliqué l'étude des spectres Raman à ce cas particulièrement compliqué. Le problème était d'autant plus délicat que nous ne possédions pas les spectres des terpinènes, ni du terpinolène. Nous espérions, en revanche, pouvoir retirer de cette étude les spectres caractéristiques de ces corps, ou tout au moins leurs raies les plus typiques. Ces spectres présentent un grand intérêt car ces corps sont abondants dans les produits secondaires d'une foule de réactions de la série terpénique, et qu'il est difficile de les caractériser chimiquement avec certitude.

ETUDE EXPERIMENTALE

— — —

1° Préparation du térébène.

L'essence de térébenthine utilisée était de l'essence de pin maritime, séparée des produits d'oxydation par une bonne rectification. Dans 12 litres d'essence disposés dans un récipient muni d'un bon agitateur, on verse lentement 800 grammes d'acide sulfurique à 50 %, en agitant constamment. L'introduction de l'acide échauffe fortement le mélange. On règle l'addition d'acide de façon à ne pas dépasser la température de 50°. L'agitation est poursuivie pendant 24 heures. On laisse ensuite reposer, on décante la couche aqueuse inférieure et l'on neutralise l'acide restant par addition de carbonate de soude sec en excès. Un entraînement à la vapeur d'eau permet de séparer, des polymères formés, le térébène. Celui-ci contenant encore de l'essence non transformée est soumis à une première rectification; les produits récoltés en tête (pinène et nopinène) subissent un nouveau traitement, afin de parfaire leur isomérisation.

Le térébène finalement obtenu constitue 33 % du produit initial; la majeure partie de l'essence est donc transformée en polymères.

Ce térébène a une couleur jaunâtre et une odeur assez forte dues à la présence de cinéol 1-4 (ou iso-

cinéol) que nous avons pu séparer du mélange à l'aide de l'acide ferrocyanhydrique, d'après le pro-

cédé indiqué par MM. Dupont et Lévy, dans une note précédente (1). On utilise la combinaison, facile à obtenir, du cinéol 1-4 avec l'acide ferrocyanhydrique. Cette combinaison s'obtient par agitation du térébène avec une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium et d'acide chlorhydrique, en proportions calculées (200 gr. de Fe Cy ^{6} K^{4} et 200 cm^{3} d'HCl commercial dans 1 litre d'eau).

Le précipité obtenu s'extrait par essorage. L'isocinéol est régénéré de cette combinaison par l'action d'un alcali.

Nous avons traité à part les fractions de tête, de cœur et de queues obtenues par une première distillation. Les premières n'ont pas donné de précipité. Par traitement des fractions de cœur, nous avons obtenu la combinaison d'oxyde et d'acide ferrocyanhydrique. L'oxyde régénéré est de l'isocinéol. Les fractions ainsi purifiées deviennent incolores.

Les queues de distillation n'ont produit qu'une faible quantité de précipité, lequel, par l'action de la soude, a donné de l'isocinéol. Ces fractions ont gardé leur coloration jaune après traitement; elle est due à la présence d'alcools terpéniques.

---

(2) *B. S. Chim.*, t. 51, p. 727.

La proportion de cinéol 1-4 contenu dans notre produit était de 2 % environ.

Finalement le térébène a été soumis à une rectification méthodiquement répétée à la colonne Dupont de 2 mètres, et a été ainsi séparé en 54 fractions de 80 grammes chacune environ. Les dernières fractions sont constituées de produits lourds (alcools terpéniques). Les constantes de ces fractions sont indiquées dans le tableau 1 et dans les courbes de la figure 1.

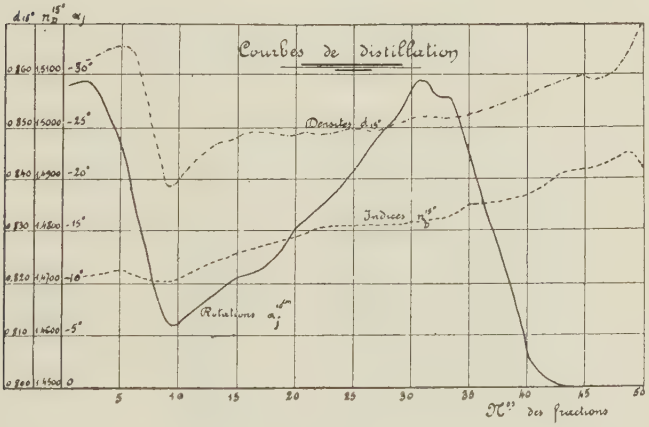


Fig. 1

L'aspect de ces courbes fait de suite ressortir l'extrême complexité du mélange.

2° Etude des fractions de distillation.

Nous avons conduit parallèlement l'analyse de ces fractions par les spectres Raman et par les méthodes chimiques : préparation de dérivés caractéristiques, hydrogénation catalytique, ozonisation, etc.

Cette double étude nous a conduit aux résultats suivants :

Tableau I

	d_{15}	n_D^{15}	α_{578} (rotation sur 10 cm.)
1	0,8655	1,4710	— 29°30
2	0,8655	1,4710	— 29°50
3	0,866	1,4715	— 29°
4	0,866	1,4720	— 27°60
5	0.867	1,4722	— 26°70
6	0 8675	1.4730	— 24°50
7	0,8595	1,4720	— 18°70
8	0.8485	1,4715	— 13°02
9	0.8 9	1.4700	— 6°35
10	0,8405	1,4720	— 6°80
11	0 842	1,4740	— 6°85
12	0,846	1,4765	— 8°90
13	0,845	1.4770	— 10°15
14	0,8455	1,4770	— 11°
15	0,8485	1,4788	— 12°75
16	0 847	1,4780	— 11°21
17	0,8485	1,4793	— 13°40
18	0,846	1,4790	— 13°10
19	0.847	1,4790	— 15°35
20	0 8 8	1.479	— 16°80
21	0,848	1,4800	— 17°10
22	0.847	1,4800	— 18°10
23	0,8475	1.4800	— 19°40
24	0,8475	1.4802	— 20°
25	0,850	1,4815	— 20°65
26	0,850	1,4815	— 22°2
27	0,850	1,4815	— 23°2
28	0,8495	1,4815	— 25°
29	0,8495	1,4815	— 25°2
30	0,8505	1,4818	— 27°7
31	0.850	1,4815	— 29°35
32	0,851	1,4812	— 26°65
33	0.851	1,4812	— 25°70
34	0,851	1,4832	— 27°
35	0,852	1,4832	— 21°80
36	0,8535	1,4838	— 15°70
37	0.853	1.4832	— 14°50
38	0,8545	1.4852	— 6°35
39	0,856	0,4860	— 3°60
40	0 856	1,4865	— 2°10
41	0.857	1,4875	— 0°7
42	0,8575	1,4892	— 0°8
43	0,860	1,4928	0°
44	0.8595	1,4930	0°
45	0,8575	1,4928	»
46	0,8585	1,4940	»
47	0,8605	1,4951	»
48	0,861	1,4960	»
49	0,865	1,4985	»
50	0,874	1.4950	+ 0°5
51	0,9125	1,4905	+ 2°90
52	0.9545	1,4830	+ 3°

Les indices de réfractiou donnés par la raie D du sodium ($\lambda = 589\mu\mu$)
La rotation est mesurée avec la raie J du Hg ($\lambda = 578\mu\mu$)

Fractions 3 *et* 6

(Spectres Raman : tableau II et fig. 2.)

On retrouve dans le spectre de la fraction 6 toutes les raies caractéristiques du *camphène*.

Ce constituant a d'ailleurs été caractérisé chimiquement dans cette fraction, par la méthode d'acétylation de Bertram et Walbaum (1).

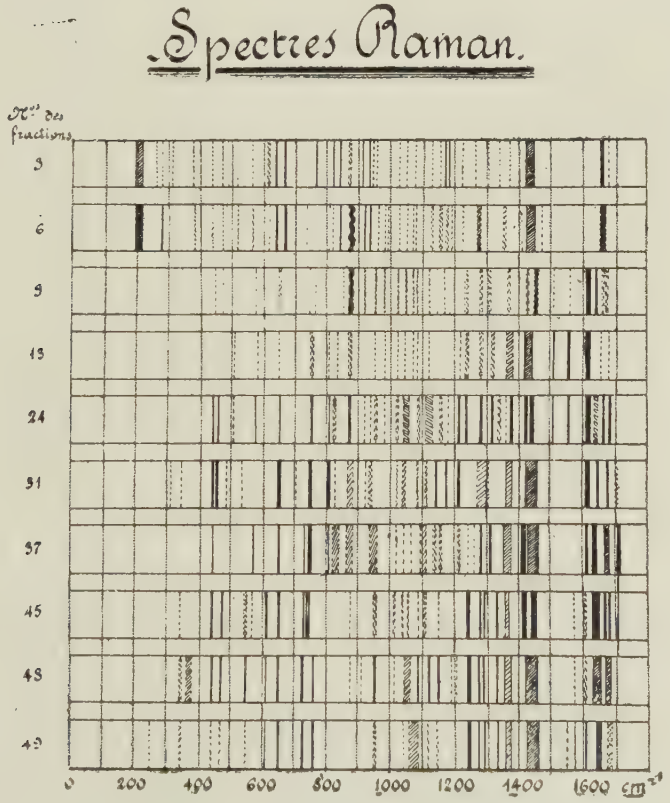


Fig. 2

(3) Bertram et Walbaum : *Journal prakt. Chem.*, 1894, 2e série, t. XLIX, p. 1.

A 10 parties de carbure, on ajoute 25 parties d'acide acétique cristallisable et une partie d'acide sulfurique à 50 %. On chauffe pendant trois heures en maintenant la température entre 50° et 60°. Le mélange formant d'abord deux couches, devient homogène au bout d'un certain temps en se colorant en rouge. On ajoute ensuite de l'eau et on lave l'huile précipitée. Cette dernière renferme l'acétate d'isobornyle formé. On saponifie celui-ci en le chauffant au bain-marie avec une solution alcoolique de potasse. On évapore l'alcool et on traite par l'eau le résidu. La masse obtenue est abandonnée à elle-même; elle est purifiée par recristallisation dans l'éther de pétrole. On en extrait avec un rendement abondant du bornéol (f : 202°). Ce résultat, joint à l'étude du spectre, nous permet de conclure que cette fraction 6 est constituée de camphène assez pur.

Dans le spectre de la fraction 3, on trouve à côté du spectre du camphène, un assez grand nombre de raies que l'on peut identifier avec les raies principales du pinène. Les fractions de tête contiennent donc une proportion assez forte de pinène non transformé, ce qui est naturel.

Fractions 9 *et* 13.

La fraction 9 est particulièrement intéressante, car elle correspond sur les courbes de distillation à un minimum très net de la densité, du pouvoir rotatoire et de l'indice de réfraction.

Nous avons repris les fractions de cette région, à partir de la fraction 7. En vue d'essayer d'abaisser le minimum des courbes de distillation, nous les avons méthodiquement distillées une nouvelle fois, avec une colonne à spirale de 1 mètre, les fractions

Tableau II

Fraction 3			Fraction 6			Fraction 9			Fraction 13		
Fréquence Raman n	Intensité	raies attrib. à	n	I	raies attrib. à	n	I	raies attrib. à	n	I	raies attrib. à
199	b.2	camphène	201,4	b.6	camphène						
227,5			230								
265	f.2	pinène									
289,5	»	camphène	288,5	an.5	camphène						
308,5	f 1	pinène									
389,5	f.2	camphène	384	b.2	camphène						
432	»	camphène	431,5	b.3	camphène						
						452	f.1				
464	»	»	465	f.3	camphène						
						476	f.1				
484.5	f.2		485,5	f.2	?						
513	f.1	camphène	514,5	f.3	camphène				512,5	f.1	α terpinène.
569,5	f.2	pinène	563	f 2	?						
						584,5	f.1		579	»	
614,5	f.3	pinène	612,5	f.1	?						
639,5	an.3	camphène	639,5	n 8	camphène	644,2	b.2		643,8	»	
673	an.5	camphène	671	an.9	camphène						
		pinène	748,5	f.1		749	f.2				
774	an.1										
						762	»	α terpinène?	765,5	f.4	α terpinène ?
			811,5	f 1	?				804,6	f.1	
823,5	»		827	»	camphène				823,7	»	
845,8	an.2	pinène									
		camphène	841,5	an.1	?	852,5	f. 1				
879	f.3	camphène	880	f.10	camphène	877	f. 6	camphène ?			
								α terpinène?	880 5	f.4	α terpinène ?
909,5	an.2	camphène + ?	911,5	an.2	eamphène						
928	an.2	camphène	926,2	n.4	camphène	926,6	b.2				
943,5	f.1	»									
958	f.2	camphène	956,6	f.3	camphène	957,5	»		961	f.2	
			971	f 2	camphène						
						986,5	»		987 5	»	
1019,5	f.1	camphène	1021	f 2	camphène	1017,5	»		1018,5	»	
1041,8	f.2	camph. pinène	1042,6	f.4	camphène						
						1051,5	»		1051	f.2	α terpinène
			1078,5	»	?	1078	f.2		1072.5	»	α terpinène
1088,5	»	pinène	1096,4	f.3	camphène	1086	»		1089.5	»	α terpinène
1110,5	an.1	?				1115,4	b.2		1118,6	»	terpinolène
1126,5	»	pinène	1121,5	f.2	?						
			1149,5	f.3	camphène	1144	f 2				
1165,5	f.1	camphène	1163	f.4	camphène						
						1170	b.1				
1181	an.1	?									
1188,5	»	?	1189	f.3	?	1196	f.1				
1204,5	»	?	1204,5	»	?	1210,4	»		1211,2	f.2	cymène
1226,8	f.2	camphène	1229	»	camphène						
						1235.5	f.3	α terpinène?	1240	f.3	α terpinène ?
1269,5	»	pinène ?									
						1269,5	f.4	α terpinène?	1295	»	α terpinène
1306,8	»	pinène ?	1307,6	b.3	?						
						1313,5	f 3	α terpinène. ?	1312	»	α terpinène
1333,6	»	pinène									
									1368		
1379,5	»	pinène	1387,2	f.3	?	1374	f.4	α terpinène. ?	1384	b.5	
			1421,5	f.2	camphène						
1435,5	b.6	b. commune				1436	f.4		1430	b.8	b. commune
			1441,4	bf.6				b. commune	1448		
1450			1455	f.3	b. commune.	1454,5	f 8				
			1485	f.1							
						1513	f.1	?	1514,5	an.2	
						1556,2	f.2	?	1556,8	an.3	constituant Z
						1613,4	n. 15	α terpinène. ?	1615,4	n. 15	α terpinène.
						1634.5	an.8	constituant X			
1661.5	an.10	camphène	1663,4	f. 12	camphène	1657.5			1661	f.3	constituant Y
1669	f.1	pinène				1676	b.3	camphène	1681	f.2	limonène
Constituants dominants : camphène . pinène			camphène			α terpinène constituant X traces de camphène			α terpinène cymène limonène constituants Y. Z.		

obtenues étant de 30 grammes environ. La rotation donnée à la raie J (578 μμ) de l'arc au mercure, sous 10 cm, est passée de —6°,35 à —6°.

La séparation des constituants ne s'étant guère améliorée, nous n'avons pas poursuivi nos distillations.

Le spectre Raman montre que cette fraction est complexe. On relève en effet 5 raies dans la région 1500-1700, raies se rapportant aux doubles liaisons. Il n'y a plus que de faibles quantités de camphène (raie 1663 très peu visible; absence presque complète des raies 288, 639 et 671).

Les raies de doubles liaisons dominantes sont les raies 1613,4 (n. 15) et 1634,5 (a. n. 8). La première de ces raies se trouve presque seule dans la région correspondante du spectre de la fraction 13. Le constituant correspondant se trouve donc très largement dominant dans cette dernière fraction. Ce constituant est l'α terpinène.

Nous l'avons caractérisé chimiquement de deux façons :

1° Par l'oxydation permanganique (4).

2° Par l'obtention du nitrosite correspondant (5).

1° L'oxydation permanganique a été réalisée de la façon suivante :

(4) Walbaum, Muller : *Wallach Festschrift* (Göttingen, 1909), p. 663.

(5) Wallach : *Ann.* 239, 35,-350, 171.

14 grammes de produit sont agités avec 800 cm^3 d'eau, 800 grammes de glace, 66 grammes de permanganate de potasse et 28 grammes de potasse. En 3 heures, MnO^4K est réduit.

Par essorage on élimine MnO_2 formé. La solution est concentrée dans le vide, sous un courant de CO^2. Une extraction éthérée n'enlève qu'une petite quantité de produits huileux.

La solution est traitée par SO^4H^2 étendu, de façon à saturer la potasse, et le carbonate de potasse formé, puis à libérer les produits acides. Deux extractions éthérées donnent alors 2 gr. 5 de produit cristallisé. Ce dernier est dissous dans l'alcool bouillant; par refroidissement, on n'obtient plus qu'une huile cristallisant partiellement. Il semble qu'il y ait eu éthérification partielle.

Deux nouvelles extractions donnent 1 gramme de cristaux blancs fondant à 148°; par recristallisation obtenue par évaporation d'une solution éthérée, le point de fusion monte à 188°. Une nouvelle cristallisation donne le même résultat.

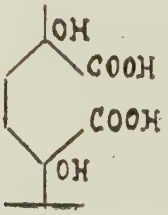
Dosage d'acidité :

substance pesée : 0 gr. 069.

Nous avons ajouté 5 cm^3 95 de KOH N/10 pour la neutraliser en présence de phtaléine de phénol.

En calculant pour un diacide, ce résultat indique un poids moléculaire de 232.

Ces cristaux blancs sont donc de l'acide



$\alpha\alpha'$ dioxy α méthyl α' isopropyladipique. Il est identifié par son point de fusion et par son poids moléculaire (calculé : 234).

Voulant pousser plus loin l'étude des produits acides de l'oxydation, nous avons évaporé à sec la solution exactement neutralisée; puis, après traitement par HCl étendu, nous avons poursuivi l'évaporation sous vide. Le produit sec obtenu a été épuisé au Soxhlet. Nous n'avons recueilli ainsi que de l'acide oxalique caractérisé par son point de fusion (101°), et par son indice d'acide (poids moléculaire trouvé : 125; calculé : 126).

2° Nous avons préparé la nitrosite d'α terpinène, fondant à 155°, d'après la méthode de Wallach :

2 à 3 grammes de carbure sont mélangés à un égal volume d'éther de pétrole, et l'on ajoute une solution aqueuse de 2 à 3 grammes de nitrite de soude, puis, peu à peu, en agitant, la quantité nécessaire d'acide acétique pour libérer l'acide nitreux. On plonge un instant le vase dans l'eau chaude; on l'abandonne ensuite à froid.

Le nitrosite d'α terpinène, insoluble dans l'éther de pétrole se dépose. On le débarrasse des impuretés huileuses qui l'accompagnent en l'étalant sur une plaque poreuse, le dissolvant ensuite dans l'acide acétique cristallisable, et le reprécipitant par l'eau. On le fait cristalliser dans l'alcool (f : 155°-156°).

Nous n'avons pu hydrogéner sensiblement l'α terpinène par l'action du sodium et de l'alcool amylique.

En revanche, nous avons obtenu l'hydrogénation sous l'action catalytique du noir de platine. 30 gr. de carbure ont fixé 8 l. 700 d'hydrogène, ce qui représente 87 % de la quantité calculée pour satu-

rer deux doubles liaisons. Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$n_D^{20} = 1{,}4512$ $\qquad$ $d^{20} = 0{,}816$

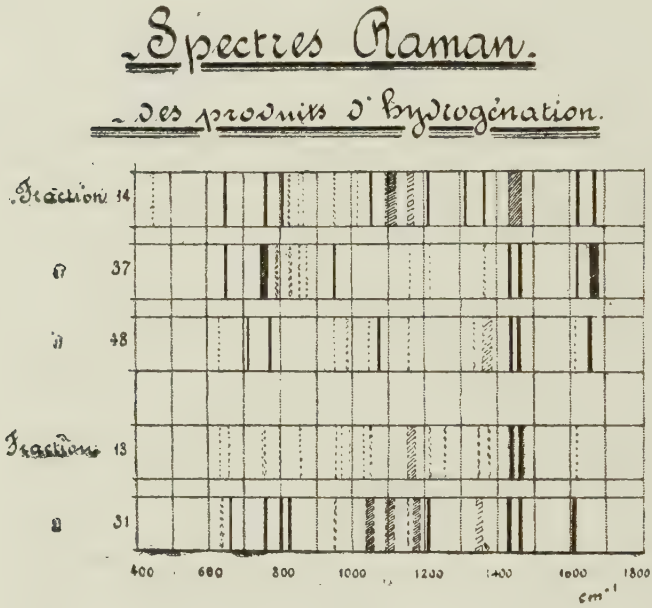


Fig. 3

Le spectre correspondant (tableau III et fig. 3) s'identifie avec celui du menthane auquel vient se superposer le spectre du cymène.

L'étude des vitesses d'absorption de l'hydrogène montre que l'hydrogénation se fait en deux temps. La vitesse de début (110 cm^3/minute) se maintient pendant la première moitié de la réaction; puis elle baisse à 70 cm^3/minute, pour tomber brusquement à 0 après fixation de 8 l. 700 d'hydrogène, comme il ressort de l'étude du tableau (page 56).

En vue de caractériser le corps intermédiaire formé, nous avons effectué une nouvelle hydrogéna-

Tableau III

Hydrogénation catalytique : fixation de 4 H

Fraction 13			Fraction 31		
n	I	raies attrib. à	n	I	raies attrib. à
			624,5	f.2	menthane
624,5	f 1	menthane	645	an .1	cym. menthane
646,5	f .1	cym., menth.	764,5	an 3	menthane
764,5	f 3	menthane	803,0	n .2	cymène
806	bf.2	cymène			
855,5	f .2	menthane.	817,5	n 2	cymène
956	f. 1	menthane	950,5	f .2	menthane
972	f. 1				
1002,5	f. 1	cymène			
1021	f 1	menthane			
			1047	b.2	menthane
1060	f. 2	menthane	1066,5		
1100	b.1	menthane	1092,5	b.2	
1118,2			1115,8		menthane
1164	b.2	menthane	1158	f 2	menthane
1179,5			1175,6	b.2	
			1191		cymène
1211,4	f 2	cymène	1207	n .3	cymène
1264	f 2	menthane			
			1309	f.1	cymène
			1337,5	b . 1	
1347,2	f. 2	menthane	1359 5		menthane
1382,5	f. 2	menthane			
			1434	an .4	
1442,2	f. 6	b. commune.			b. commune
1464	»		1459,5	an .4	
1613 8	f. 1	cymène	1615,4	an .2	cymène
Constituants dominants : cymène. menthane.			Constituants dominants : cymène menthane		

tion sur un échantillon tiré de la fraction 14, avec l'intention d'arrêter l'opération au milieu de la réaction.

Mais, sans doute par suite de la fatigue du catalyseur, l'hydrogénation s'est arrêtée d'elle-même après avoir saturé la première double liaison,

Volumes absorbés (en cm³)	Temps (en minutes)	vitesses d'absorption (en cm³/minute)
500	4	125
800	6 1/2	120
1800	15 1/2	110
3050	27	110
4050	36	110
4750	44	87 1/2
6150	62	77 1/2
8000	88	71
8450	95	64
8600	100	30
8700		

35 grammes du produit ont absorbé 5 l. 300 d'hydrogène (quantité calculée pour saturer une double liaison : 5 l. 750).

Le produit hydrogéné (n_D^{18} : 1,4610; d_{18} = 0,833) a donné un spectre correspondant à la superposition de celui du carvomenthène et de celui du cymène (tableau IV et fig. 3).

Nous pouvons conclure de là :

a) que l'*a* terpinène s'hydrogène, sous l'action catalytique du platine, en donnant d'abord du carvomenthène, puis du menthane.

b) que du cymène existe déjà dans ces fractions 13 et 14 à côté de l'α terpinène. La présence du cymène n'apparaît pas nettement sur les spectres des fractions elles-mêmes, parce que la raieA (1614) du cymène est pratiquement confondue avec celle de l'α terpinène. La présence du cymène se trouvera confirmée par l'étude des fractions suivantes.

Nous avons cherché à appliquer à cette fraction la méthode d'ozonisation indiquée dans la première partie de cet exposé. Le réactif de Grosse-Bohle nous a révélé la présence de formol dans les produits d'ozonisation. Le dosage des groupements

= CH^2 nous a donné les indications mentionnées ci-dessous.

Substance pesée : 2 gr. 303.

Le dégagement de CO^2 obtenu à la coupure de l'ozonide correspond à 9 cm³ 6 d'HCl N/10.

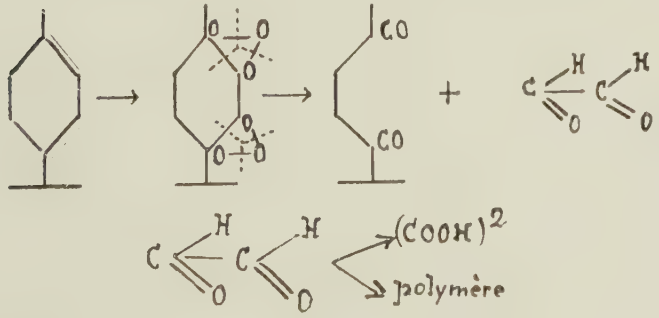
Le dixième de la solution des produits de coupure ayant été traité par HgO, comme il a été indiqué par ailleurs, nous avons obtenu les résultats mentionnés dans le tableau ci-dessous :

	CO^2 dégagé	correction	corrigé	moyenne
1er essai	40 cm³ 1	2,9	37,2	37 cm³ 45
2e essai	41 cm³	3,3	37,7	

(en cm³ d'HCl N/10)

Ces résultats nous conduisent à une proportion de 113 % de $C^9H^{14} = CH^2$ dans le mélange. Cette anomalie s'explique par la formation de glyoxal et d'acide oxalique dans l'ozonisation.

Nous avons vérifié que l'acide oxalique dégage du gaz carbonique sous l'action de HgO rouge en



procédant comme il est indiqué pour le dosage. Les conclusions sont donc faussées.

Ce nouvel exemple montre que cette méthode de dosage ne doit être employée qu'avec la plus grande circonspection.

Tableau IV

Hydrogénation catalytique : fixation de 2 H.

Fr. 14			37			48		
n	I	raies attrib. à	n	I	raies attrib. à	n	I	raies attrib. à
451	f.2	carvo cymène				626,5	f.1	
644,2	an.3	cymène	646,6	n.2	cymène			
						708	an.1	
			751					
762,5	n.3	carvo.	763,6	b.4	carvo.			
						787,5	an.1	
			797,5	f.3				
806,5	an.3	cymène						
817,5	f.2	cymène	815	f.3				
853,5	b.3		850	f.2	carvo			
866,4		carvo.						
			874	f.2				
955,5	f.2	carvo.	954	an 3	carvo.	956	f.1	
						998	f.2	
1012	f.1	cymène						
1058,4	an.2					1054	f.1	
						1081	an.3	Δ^3 menthène
1098	b.2							
1118,2		carvo. cym.						
1155	b.1	carvo.						
1169,5			1158	f.1	carvo.	1159,2	f.2	
1209	n.2	cymène	1211,2	f.1	cymène			
1307,6	an.2	carvo. cymène						
						1330	f.2	
						1363,6	b.2	
1377,5	an.3	carvo. cymène	1375	f.2	carvo.			
						1390,4		
1434,5	b.5		1427,8	an 4		1436 5	an 5	
1464		b. commune	1464	an.4	b. commune	1459,5	an 5	b. commune
1614,6	an.4	cymène	1613	an.3	cymème	1615	f.1	cymène
			1667			1669	an.5	Δ^3 menthène
1679	an.4	carvo.	1681	b.3	carvo			
			1702	f.1				
cymène carvomenthène (carvo.)			carvomenthène (carvo) cymène			Δ^3 menthène		

Tableau V

Fraction 16			Fraction 24			Fraction 31		
n	I	Raies attribuées à	n	I	Raies attribuables à	n	I	Raies attribuables à
						306,5	f2	lim. + cy. ?
						332,5	f1	limonène
431,5	an2	limonène	432	an2	limonène	429,5	an3	limonène
						447	an3	cymène
454,5	an2	cymène?	450,5	an3	cymène			
498,5	an1					495,5	f2	limonène
512,5	an2	α terpinène	514	f2	?			
						534,5	f2	limonène
579.5	»		585	an2	?			
614,5	an1							
643	an2	cymène	644,6	n3	cymène	638	an 6	lim. + cym.
702,5	f1					700	f1	limonène
			752	n5	limonène	753	n7	limonène
762,5	f4	α terpinène						
804,5	an2	cymène	805,5	an4	lim. + cym.	803	n7	lim. + cy.
815	an1					817	f2	cymène
825	an1		824	f3	cymène			
879	an8	α terpinène	884	n5	α terpinène	881 889	bf3	lim. + cym.
			920,5	f1				
936	f2							
			943	f1				
956	»		958	f3				
984	»							
			992	f2				
1017,5	»					1018	f2	limonène
			1024	f3	limonène			
1039	»							
1055	f1		1059 1062	b3	limonène	1057	f3	limonène
1072	n3	α terpinène						
1085	n3	α terpinène				1082,5	f2	limonène
			1090	f3	limonène			
						1099,2	f3	cymène
1115	f2	α terpinène	1115,4 1127	b 3				
1141,4	f1							
						1156 5	an3	limonène
			1163	f3				
1172,4	f1							
			1191 5	f1	cymène	1188	an3	cymène
1210,4	n.4		1211,5	n4	cymène	1208	n8	cymène
1232,5	n4		1234	n3				
						1287		
1293,6	an4	α terpinène	1294	an3	α terpinène		b3	lim. + cym.
1312	an4	α terpinène	1310	an3	α terpinène	1307,2		
1332	f2		1329,5	f1				
1366	an4	α terpinène	1368	f3	α terpinène			
						1376,5 1383,5	bf6	lim. + cym.
1381	an4		1380	an5				
1397	an2							
1434			1431	an5		1429		
1450,8	b	b. commune	1449,2	an6	b. commune		b10	b. commune
1466,5						1464		
1514	an2		1513,5	an3				
1557,2	an3	constit. Z	1557,2	n4	constit. Z			
1613 8	an15	α terp. cym.	1615,4	n15	α terp. cym.	1613,4	an12	cymène
			1639,6 1661,5	b3	limonène	1644,5	an4	limonène
1661,5	an4	constit. Y	1665	n4	constit. Y			
						1678,2	an4	limonène
1679	an2	limon.	1682,2	n4	limonène			
						1702	f2	

constituants dominants :
α terpinène
cymène.
constituants, Y, Z

constituants dominants :
α terpinène (α terp.)
cymène (cym.)
limonène (lim.)
constituants Y, Z

constituants dominants :
limonène (lim.)
cymène (cym.)

La fraction 13 contient donc une proportion largement dominante d'α-terpinène à peu près pur, et son spectre (mises à part les raies A 1514, 1566, 1661 et 1681) peut être considéré comme celui de l'α-terpinène. Notons en passant que les raies correspondant aux deux doubles liaisons conjuguées du noyau sont confondues en une seule raie très forte.

Quant à la raie 1634, très nette, de la fraction 9, elle appartient à un constituant indéterminé, dont nous n'avons pas encore pu préciser la nature (constituant X).

Il en est de même des raies 1508 et 1560 que nous retrouvons faibles, il est vrai, dans les deux spectres et dans les spectres suivants jusqu'à la fraction 30 (constituant Z) et la raie 1661 visible dans le spectre 13, et que nous retrouvons plus nette dans ceux des fractions suivantes.

Fractions 16-24-31 (Tableau V)

Le spectre va à nouveau en se compliquant. Au spectre presque pur d'α terpinène de la fraction 13, viennent se superposer d'autres spectres progressivement plus intenses.

Dans la fraction 31, nous avons caractérisé le cymène et le limonène.

Le cymène a été identifié par la présence dans le spectre de raies caractéristiques :

447
638
803
817
1188
1208
1613,4

La présence du cymène se trouve vérifiée par l'hydrogénation catalytique. 30 grammes de carbures ont fixé 6 l. 600 d'hydrogène (volume calculé pour saturer deux doubles liaisons : 10 l.). Le cymène n'étant pas touché par l'hydrogénation doit se retrouver dans le produit hydrogéné. Le spectre correspondant (tableau III) est bien la superposition des spectres du cymène et du menthane. Nous avons d'ailleurs signalé sa présence dans les fractions précédentes (13 et 14).

Le limonène est caractérisé dans la fraction 31, et dans les précédentes, par des raies nombreuses, principalement les raies :

429,5
753
803
1082,5
1156,5
1376,5 b.
1383,5 b.
1644,5
1678,2

et par l'obtention d'un tétrabromure cristallisé fondant à 122° (tétrabromure de dipentène).

Pour obtenir ce tétrabromure, on étend d'abord le carbure de quatre volumes d'alcool absolu; on

refroidit bien et on ajoute goutte à goutte une solution de brome dans l'éther de pétrole, jusqu'à persistance de la coloration due au brome. Au bout d'un certain temps, la solution abandonne des cristaux que l'on fait recristalliser dans l'éther acétique.

Nous n'obtenons pas ainsi de tétrabromure de limonène, fondant à 104,5, car il est plus soluble que le tétrabromure de dipentène. C'est ce dernier que l'on a seul, après des cristallisations répétées.

C'est à ce limonène partiellement actif que l'on doit attribuer le pouvoir rotatoire du mélange qui passe par un maximum (—30°) pour cette fraction.

Nous l'avons dosé approximativement de trois façons :

1° l'hydrogénation catalytique mentionnée plus haut indique la présence de 66 % de limonène à côté du cymène.

2° l'indice de brome permet de conclure à une proportion de 64.4 % de limonène.

Substance pesée : 0 gr. 097.

Nous avons ajouté 13 cm^3, 2 d'une solution de brome à 80 0/00 (dans CC l^4).
(calculé pour saturer deux doubles liaisons : 20 cm^3,5).

3° l'action de l'ozone conduit à une teneur calculée de 71 % de limonène, mais la petite quantité

d'$_{\alpha}$ terpinène pouvant être présent dans cette fraction peut expliquer le léger écart constaté avec les résultats des précédentes méthodes.

Substance pesée : 2 gr. 3925.

Le réactif de Grosse-Bohle décèle la formation de formol.

Le gaz carbonique, dégagé à la coupure, correspond à 17 cm³ d'HCl N/10.

Le huitième de la solution des produits de coupure ayant été traité par HgO, nous avons eu les dégagements de gaz carbonique suivants (toujours exprimés en cm³ d'HCl N/10).

	CO^2 dégagé	correction	corrigé	
1er *essai*..	31 cm³ 95	3,5	28,45	moyenne
2e *essai*..	33 cm³ 95	4,2	29,75	29 cm³ 10

Il ne se forme pas d'acétone dans cette ozonisation.

Si nous considérons que cette fraction 31 est constituée à peu près uniquement de cymène et de limonène, comme nous l'indique le spectre Raman, nous pouvons voir dans quelle proportion le limonène est racémisé.

La rotation du mélange étant de —29°35, et en admettant la présence de 65 % de limonène, on voit, par application de la règle de Biot, que ce dernier, seul, présenterait une rotation de —45°15 (sous 10 cm., à la raie jaune de l'arc au mercure : 578 pp)

$$65x = 100\ (-29{,}35)$$
$$\text{d'où } x = -45°15.$$

Dans les mêmes conditions, le limonène naturel actif donne une rotation voisine de —110°. Il résulte de cela qu'environ 60 % de ce constituant se trouve sous la forme inactive (dipentène).

Soit x % le pourcentage de limonène actif par rapport au limonène total; on peut écrire :

$$(100 - x)\ (-110) = (-45°,15)\ 100.$$
$$110\ x = 6485$$
$$x = 59$$

Le spectre de la fraction 16 présente une raie de double liaison assez forte 1661, intermédiaire entre les deux raies A du limonène, et appartenant à un constituant indéterminé Y. Cette raie n'existe plus nettement dans le spectre de la fraction 31.

Les raies 1514 et 1557, déjà signalées dans les spectres des fractions 9 et 13, et attribuées par nous à un, ou à un couple de constituants Z sont visibles très nettement sur les spectres des fractions 16 à 24; elles ont disparu dans celui de la fraction 31.

Fraction 37 (Tableau VI).

Les spectres du cymène et du limonène se sont estompés. Les raies de double liaison dominantes deviennent ici une raie 1638 et une raie 1702. La première appartenant au γ terpinène, ira en croissant d'intensité dans les fractions suivantes. La raie 1702 (caractérisée par sa fréquence très élevée) s'atténue au contraire dans ces fractions. Nous n'avons pu caractériser le constituant correspondant, que nous désignerons par la lettre T. Le spectre présente en outre, vers 1670, une raie floue qui, nous le montrerons, appartient au terpinolène.

L'ozonisation effectuée sur un échantillon de 2 gr. 387 permet de conclure à la présence de 67,3 % de carbure $C^{10}H^{16}$ en $=CH^2$ et de 36,7 % en $= C(CH^3)^2$

Le gaz carbonique dégagé à la coupure correspond à 27 cm^3 d'HCl N/10.

Tableau VI

Fraction 37			Fraction 44		
n	I	Raies attribuab. à	n	I	Raies attribua. à
432,5	an .1		425,8	f.1	
580,5	an .2				
			606	n. 1	terpinolène?
644,2	n. 2		645,4	n. 2	
724	an .1		727,5	n. 2	terpinolène?
753,5	n. 6	limonène?	755,5	an .1	terpinolène?
			770	an 1	
801,8	an .2				
815,5 / 828	b.2				
870,5 / 894,5	b.2		874,5	f 1	
943 / 962	b 2		953,2	f 2	
1014	f 1				
1039,4	f 2				
1054	f 1				
			1088 / 1119	bf.2	
1101 / 1118,6	b.3				
1146	f.3				
1169	f.3				
1201	f.4	cymène?			
1229,5	f.2		1231,5	an .3	terpinolène?
1252	f.1				
			1281,5	f.1	
1292	an .4				
			1299,5	f.2	
1304,4	an .4				
			1328,5	f.2	
1371,5 / 1385,6	b.3		1373,5 / 1388,4	bf 3	
1425,4	n. 12		1429,5	an 3	
1447 / 1462,8	b.6	b. commune	1447 / 1462,8	b 3	b. commune
			1581	f.2	?
1612	an .7	cymène	1607,5	f 2	?
1638	an 10	γ terpinène	1638,8	an 10	γ terpinène
1669,5 / 1679	b.3	terpinolène / limonène?	1668 / 1680	an .2	terpinolène
1702	n. 10	const. T	1702	an .2	const. T
Constituants principaux : γ terpinène, constituant T terpinolène			Constituants principaux : terpinolène, γ terpinène, constituant T		

L'action de HgO sur le dixième des produits de coupure a donné les résultats suivants :

	CO^2 dégagé	Correction	Corrigé	
1er *essai*..	21 cm^3 2	1,2	20	moyenne
2e *essai*..	23 cm^3 4	1,6	21,8	20,9

La présence d'acétone a été décelée par le réactif de Legal (au nitroprussiate de soude), et par formation d'iodoforme. Le dosage en a été effectué selon la méthode de Messinger, par action de l'iode.

L'hydrogénation catalytique a amené la fixation de 5 litres d'hydrogène sur une prise de 30 grammes, ce qui correspond à la saturation d'une double liaison. Le produit hydrogéné présente dans son spectre une bande 1669-1681 indiquant la présence de carvomenthène et de Δ_3-menthène (souillés d'un peu de cymène : raie 1614).

Fractions 44 à 48 (Tableau VI et tableau VII)

Le corps dominant dans ces fractions est celui auquel correspond la raie très nette 1640 du spectre. Ce corps est le γ_1 terpinène. Nous avons en effet caractérisé ce composé à l'aide de l'oxydation permanganique, par l'obtention de l'erythrite (f : 235-236°) (6) (paramenthane tétrol 1, 2, 4, 5)

L'oxydation se fait en solution alcaline vers 0°. On agite 7 grammes de carbure avec 33 gr. de MnO^4K, 14 gr. de KOH, 400 cm^3 d'eau et 400 gr. de glace.

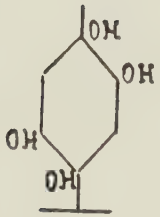
Après une heure d'agitation, on filtre et on évapore à sec le liquide sous un courant de CO^2. Le résidu est extrait à l'alcool. On évapore ce solvant, et on reprend par le minimum d'eau chaude. Par

(6) Wallach, *Liebigs Ann.*, 362, 297 (1908) ; Gildemeister et Muller, *Wallach Festschrift* (Göttingen, 1909), p. 443.

Tableau VII

Fraction 45			Fraction 48			Fraction 49		
n	I	Raies attrib à	n	I	Raies attrib. à	n	I	Raies attrib. à
						258	f.1	
332,5	f.3		334	f.3		337,5	f.2	
			352	bf.2				
			376					
429	n.4		430,5	n.3		432	f.2	γ terpinène
479	an.3		483	an.2		482	f.2	
555,5	f.4	terpinolène	555	n.3	terpinolène	555,5	f.2	terpinolène
581,5	f.2							
605,5	n.3	terpinolène	607	n.4	terpinolène	601,5	an.2	terpinolène?
645	n.4	γ terpinène	643	n.4		645,8	n.3	γ terpinène
724,5	n.5	terpinolène	727	n.7	terpinolène	722,5	n.5	terpinolène
751	an.3							
						761,5	n.4	
			769,5	n.4				
775,5	an.3							
875	f.2		883	f.1				
			917,5	f.1				
954,4	f.4		955,6	an.5		955,5	bf.4	
1015,5	f.3		1013,5	f.2		1019,5	f.2	
1040,5	f.3		1040,6			1043		
1054,5	f.3			b.2			b.3	
			1073,5			1075		
1083,5	f.2							
			1088	an.2		1091	f.2	
1116,2	f.3		1117	an.3		1117,4	f.2	
1160	f.1		1160,8	an 2		1160,4	f.2	
			1189,5	f.1				
			1209,5	f.1				
1228	n.8	terpinolène	1228	an10	ter pinolène	1229	n.8	terpinolène
1279,2	an.4		1282,5	n.4		1279,6	an.2	
						1289	an.2	
1299	an.4		1300	n.4				
1328	n.5		1328	an.5		1325,5	n.3	
			1363,6					
1376,5	b.6	γ terpinène		b.5		1370	b.5	
			1383			1386		
1425,4	an.7	b. commune				1424,5		
1446,2	an.7		1419				b.7	b. commune
				b.10	b. commune	1461		
			1457			1554,8	f.2	
1581,5	f.2					1583	an.2	?
1609,5	f.4		1583,5	f.2	?	1611,5	an.3	?
			1607,6	f.4	?			
1640	n.10	γ terpinène	1636			1641	an12	γ terpinène
				bf.10	γ terpinène			
1669,5	an.5	terpinolène	1645			1669,9	bf.4	terpinolène
1682,2	an.5		1668,5	bf.10	terpinolène	1679,5		
1702	n.3		1681					
Constituants dominats ; γ terpinène terpinolène			γ terpinène terpinolène			γ terpinène terpinolène		

γ terpinène



erythrite du γ terpinène

refroidissement, il se dépose une masse cristalline que l'on sépare par essorage. On la fait recristalliser dans l'alcool; c'est l'érythrite fondant à 235°-236°.

L'hydrogénation par le noir de platine de la fraction 48 a donné une fixation de 1,4 H^2 (7 litres d'hydrogène absorbés par un échantillon de 30 gr.). On doit donc avoir un mélange de menthane et de menthène. Le spectre Raman du produit hydrogéné ne présente pas les raies caractéristiques du carvomenthène, mais une raie A assez forte, de fréquence 1669. Cette raie correspond au Δ_3-menthène, comme il ressort de l'étude des menthènes faite par nous.

On est donc conduit à penser que, au moins en partie, le γ terpinène s'hydrogène en Δ_3-menthène.

Terpinolène

Ces diverses fractions, mais plus particulièrement la fraction 48, donnent par l'action du brome, du tétrabromure de terpinolène, fondant après recristallisation répétée à 116° (7).

De ce tétrabromure, nous avons cherché à re-

(7) Wallach : *Ann.*, 227, 283; 289, 23.

monter au terpinolène pur, d'après les indications de Baeyer (8).

80 grammes de tétrabromure ont, dans ce but, été dissous dans de l'acide acétique, et des additions progressives de zinc en poudre ont été faites, en

maintenant le mélange vers 0°, par un bain d'eau glacée.

Après addition d'eau, on rassemble par de l'éther le carbure obtenu, on lave à l'eau, puis à l'eau chargée de carbonate de soude; on distille. On obtient un abondant résidu de polyterpènes. 25 % seulement de carbure, bouillant à 67° sous 17 mm. ont été obtenus. Ce carbure redistillé sur le sodium présente les caractéristiques suivantes :

$$n_D^{16} = 1,4854 \qquad d_{16} = 0,864$$

R. M.	trouvé :45,15
	calculé : 45,64

Pour établir la réfraction moléculaire calculée, nous avons tenu compte d'une exaltation de 0,4 due à la présence de la double liaison semi-cyclique (9).

Contrairement aux indications de Baeyer, le corps ainsi obtenu par nous n'est pas du terpinolène pur,

---

(8) Baeyer, *Ber.*, 27, 447.

(9) Cornubert : *Actualités de la Chimie contemporaine* (Haller, 2e édition) (1924); *Liebigs Ann.*, 347, 319; 360, 37.

mais un mélange contenant une forte proportion de cymène.

Le spectre Raman est indiqué dans le tableau VIII. On constate que toutes les raies de ce spectre sont les raies du cymène, sauf les deux raies assez faibles 1668 et 1679, qui doivent bien correspondre au terpinolène.

Tableau VIII

Terpinolène régénéré

n	I	Raies attrib. 3
644,3	an. 3	cymène
804,6	n. 4	cymène
819	n. 2	cymène
1058,8	f. 1	cymène
1109,5	b. 2	cym. + terp.
1188	an. 2	cymène
1209,5	n. 3	
1268	f. 1	
1384	f. 2	cymène
1432.5	b. 2	cymène
1457		
1613,4	n. 5	cymène
1668	doublet	terpinolène
1679,5	2	

Constituants dominants :
cymène
terpinolène

Ce résultat est d'ailleurs contrôlé par la détermination de l'indice de brome.

Substance pesée : 0 gr. 9555.

Nous avons ajouté 13 cm³ 6 de Br. à 80 0/00.

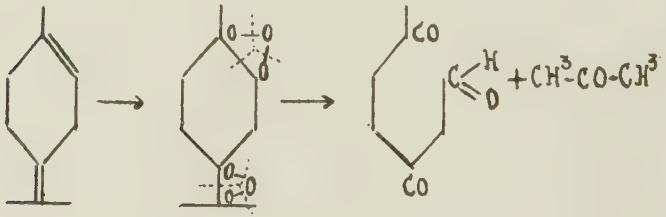
Cette fixation de brome n'est que 46,5 % de celle calculée pour du terpinolène pur (29 cm³ 2).

Du produit de cette action, on a retiré d'ailleurs une petite quantité de tétrabromure de terpinolène (f : 115-116°). Le zinc donne donc aisément du cymène par son action sur le tétrabromure de terpinolène.

Mais on peut conclure de ces essais que le doublet 1668-1679 doit donc bien être attribuable au terpinolène. Ce doublet, nous le retrouvons d'ailleurs dans les spectres Raman de toutes les fractions 41 à 49, qui, par l'action du brome, fournissent du bromure de terpinolène.

La proportion de terpinolène dans ces diverses fractions va en croissant jusqu'à la fraction 48.

L'ozonisation donne d'ailleurs des résultats en accord avec les précédents; le terpinolène doit, par l'action de l'ozone, fournir de l'acétone.



L'acétone a été dosée comme précédemment dans les produits de destruction par l'eau de l'ozonide. Les résultats sont mentionnés ci-dessous.

Proportion de carbure $C^{10}H^{16}$ possédant :

Fractions	un groupe $= CH^2$ (méthode de Dœuvre)	un groupe $= C(CH^3)^2$ (dosage d'acétone)
44	52 3 %	34,9 %
48	48,7	61,3
49	56.3	81,0

Nous savons que l'on ne doit accorder qu'une confiance très limitée aux indications de la première colonne; par contre, la proportion dosable d'acé-

tone paraît une caractéristique plus sûre du dosage du groupe isopropylidénique.

Dans le spectre de la fraction 49, on constate que le doublet du terpinolène s'affaiblit. En revanche, on relève plusieurs autres raies A, dont une très intense, à la fréquence 1641. Cette dernière raie paraît renforcée. Il semble que, par le fait même de la distillation, le terpinolène s'isomérise en γ terpinène, mais il est possible que cette raie soit attribuable à un nouveau constituant possédant lui aussi un groupement isopropylidénique; cette hypothèse nous est suggérée par le fort rendement en acétone donné par l'action de l'ozone sur la fraction 49.

CONCLUSIONS

Nous avons pu caractériser dans le térébène les constituants suivants, en dehors du pinène non transformé :

Cymène.
Camphène.
Limonène (et dipentène).
α terpinène.
γ terpinène.
Terpinolène.
Cinéol 1-4.

En outre, l'étude des spectres met en évidence l'existence de trois constituants nouveaux, dont nous n'avons pu encore préciser la nature.

Ces constituants inconnus sont peut-être les formes β des carbures que nous avons caractérisés : β limonène, β terpinène, β terpinolène ou crythmène.

L'obtention des spectres Raman de ces composés permettra de fixer ce point avec plus de certitude.

La forte proportion de carbures en $=CH^2$ indiquée par l'ozonisation serait un indice de leur présence, mais cette méthode de dosage n'offre pas, nous l'avons vu, une garantie suffisante.

Voici, à titre indicatif, les raies Raman qui nous paraissent devoir être attribuées aux terpinènes et au terpinolène.

α terpinène		γ terpinène		Terpinolène	
n	I	n	I	n	I
581	f. 1				
644	b. 2	645 (?)	n. 4	607 (?)	n. 4
880	f. 4			643 (?)	n 4
				727	n. 7
1238 (?)	f. 3			1228	an. 10
1384	f. 4	1376	b. 6		
1430	b. 8				
1448					
				1668	doublet
1615,4	n. 15	1638	n. 10	1681	10

Quant aux constituants inconnus, leurs raies A caractéristiques sont :

Corps X raie 1634
— Y raie 1661
— Z raies 1514, 1556
— T raie 1702

Nous espérons avoir, par cette étude, montré tout le parti que l'on peut tirer de l'emploi des spectres Raman en série terpénique, pour l'étude des mélanges complexes.

Vu :
Le Doyen,
G. DUPONT

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 12 janvier 1933.
Le Recteur de l'Académie,
TERRACHER.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 9

Première Partie

Bibliographie 11
Menthène xanthogénique du menthol 14
Menthène xanthogénique du carvomenthol 19
Menthènes du chlorure de menthyle 24
Déshydratation du menthol 35
Menthane 38
Conclusions 41

Deuxième Partie

Introduction 43
Etude expérimentale 45
Conclusions 71